

Laura Díez Martín

Producción de hidrógeno con captura in situ de CO₂ mediante nuevos ciclos de reformado Ca-Cu

Departamento

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio
Ambiente

Director/es

GRASA ADIEGO, GEMMA SUSANA
MURILLO VILLUENDAS, RAMÓN

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Reconocimiento – NoComercial – SinObraDerivada (by-nc-nd): No se permite un uso comercial de la obra original ni la generación de obras derivadas.

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctora

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO CON CAPTURA IN SITU DE CO₂ MEDIANTE NUEVOS CICLOS DE REFORMADO CA-CU

Autor

Laura Díez Martín

Director/es

GRASA ADIEGO, GEMMA SUSANA
MURILLO VILLUENDAS, RAMÓN

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2018



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

**PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO CON
CAPTURA IN SITU DE CO₂ MEDIANTE
NUEVOS CICLOS DE REFORMADO Ca-Cu**

Autor

Laura Díez Martín

Directores

Gemma Grasa Adiego

Ramón Murillo Villuendas

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

2018

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



**PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO CON
CAPTURA IN SITU DE CO₂ MEDIANTE
NUEVOS CICLOS DE REFORMADO Ca-Cu**

TESIS DOCTORAL

Laura Díez Martín

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO CON CAPTURA IN SITU DE CO₂ MEDIANTE NUEVOS CICLOS DE REFORMADO Ca-Cu

Memoria presentada en el marco del Programa de Doctorado de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza, para optar al grado de Doctor por:

Laura Díez Martín

Mayo 2018

Directores:

Gemma Grasa Adiego

Ramón Murillo Villuendas

Gemma Susana Grasa Adiego, Científico Titular del CSIC, y

Ramón Murillo Villuendas, Científico Titular del CSIC

CERTIFICAN:

que el presente trabajo titulado:

“Producción de hidrógeno con captura in situ de CO₂ mediante nuevos ciclos de reformado Ca-Cu”

ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) por Dña. **Laura Díez Martín** de acuerdo con el Proyecto de Tesis Doctoral aprobado en mayo de 2014 por el Órgano Responsable del Programa de Doctorado al que se encuentra adscrita, autorizando así a su presentación.

Y para que conste, firmamos el presente certificado en Zaragoza, a 10 de Mayo de 2018.

Fdo.: Dra. Gemma Grasa Adiego

Fdo.: Dr. Ramón Murillo Villuendas

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis directores de tesis, Gemma Grasa y Ramón Murillo, por haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo así como por su implicación, dedicación y apoyo.

Me gustaría también agradecer al Consejo Superior de Investigaciones Científicas, y en especial al director del ICB, Luis F. de Diego, por permitir la realización de este trabajo en las instalaciones del Instituto de Carboquímica.

Al Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) por la concesión de la ayuda BES-2013-064616 asociada al proyecto ENE-2012-37936-CO2-01 gracias a la cual ha sido posible la realización de esta Tesis Doctoral. Así como por la ayuda BES-2013-064616 recibida para la realización de una estancia de 3 meses de investigación en la Universidad Técnica de Eindhoven (TU/e, Países Bajos).

Gracias también a todas las personas que forman y han formado parte del grupo de Investigaciones Medioambientales del ICB por todo el apoyo recibido: José Manuel, Mariví, Marisol, Tomás, María, Alberto, Isabel, Viktoria, Jorge, Sergio y Olga.

A Martin van Sint Annaland y Fausto Galluci de la Universidad Técnica de Eindhoven por permitirme trabajar en su grupo de investigación. Gracias también a todos los compañeros con quién compartí momentos en Eindhoven, en especial a Juana Mari y a Michela.

A mis compañeros de los cafés, comidas y juepinchos por todos los momentos de risas compartidos: Ana, Anabel, Alessandro, Antonio, Bea, David, Dani, Cinthia, Esther, Elba, Francisco, Giovanni, Iñaki, Jose, José Manuel, Jose Luis, Jose Miguel, Juan Carlos, Saúl, Sara y Tiago. Gracias también a mis compañeros de despacho Emin y Lorenzo.

A las compis Olga y Sandra por su amistad, alegría y momentos inolvidables. A mis compañeras de piso, Irene, Sandra y Sonia, que han sido mi segunda familia durante estos cuatro años, por los buenos recuerdos que nunca olvidaré. Gracias también a mis amigas de Campaspero de toda la vida, por hacerme ver que la vida puede ser maravillosa.

Finalmente, me gustaría agradecer a toda mi familia, y en especial a mis padres, por su incondicional apoyo y por estar siempre ahí. A mi hermano por darme una visión distinta de la vida y por saber que puedo contar con él. A mis abuelos, por los estupendos momentos de historias en familia y por sacarme siempre una sonrisa. A Raúl, por su confianza día tras día, por enseñarme que soy capaz de superar cualquier obstáculo y por hacer que todo sea mejor a tu lado.

A todos ellos, muchas gracias.

A mi familia

“La educación es el arma más poderosa que puedes usar para cambiar el mundo.”

(Nelson Mandela)

RESUMEN

Producción de hidrógeno con captura in situ de CO₂ mediante nuevos ciclos de reformado Ca-Cu

La demanda de H₂ que requieren las industrias químicas y energéticas está aumentando progresivamente. Por otro lado, es un hecho que los gases de efecto invernadero como el CO₂, producido principalmente por la combustión de combustibles fósiles, han aumentado su concentración en la atmósfera durante las últimas décadas y se encuentra entre las principales causas del calentamiento global. Por lo tanto, es necesario desarrollar nuevas tecnologías de captura de CO₂ para mitigar las emisiones de este gas de efecto invernadero procedente de grandes focos de emisión con el fin de cumplir con las estrictas regulaciones ambientales que se prevé que se establecerán en un futuro cercano. El reformado de metano con vapor (SMR) es la tecnología más utilizada en generación de H₂ a escala comercial, produciendo alrededor del 50% del H₂ mundial, sin embargo se trata de un proceso responsable de importantes emisiones de CO₂ (alrededor de 9 kg CO₂/kg H₂ producido). Por lo tanto, la producción de hidrógeno combinada con la captura y almacenamiento permanente de CO₂ se presenta como una de las rutas potenciales para descarbonizar los sectores energético e industrial a corto y medio plazo. El reformado mejorado de metano (SER) es un proceso novedoso de producción de H₂ que combina un catalizador de reformado con un sorbente de CO₂ (normalmente CaO) con el objetivo de eliminar el CO₂ tan pronto como éste es generado. Sin embargo, la operación multiciclo del proceso SER requiere la regeneración continua del sorbente mediante la calcinación del CaCO₃, la cual se trata de una reacción muy endotérmica. De esta manera, en los últimos años ha surgido un nuevo proceso de producción de H₂ con captura in situ de CO₂ basado en nuevos ciclos de reformado Ca-Cu. Este proceso utiliza un lazo químico de Cu/CuO para resolver la calcinación endotérmica del CaCO₃ y para generar una corriente concentrada de CO₂ adecuada para su posterior purificación, transporte y almacenamiento. El esquema básico del proceso de Ca-Cu looping consiste en una secuencia de tres etapas principales que se llevan a cabo adiabáticamente en reactores de lecho fijo que operan en paralelo. Así, las principales etapas del proceso se dividen en: etapa de reformado mejorado para producción de H₂ (A), etapa de oxidación de Cu (B) y etapa de calcinación de CaCO₃/reducción de CuO (C).

El proceso Ca-Cu de producción H₂ requiere tres materiales funcionales: un sorbente de base cálcica, un material basado en CuO y un catalizador de reformado, que deben ser capaces de adaptarse a condiciones de carbonatación y calcinación manteniendo una capacidad de captura

de CO_2 adecuada (en el caso de los absorbentes a base de CaO), oxidarse y reducirse mostrando una elevada capacidad de transporte de O_2 (en el caso de materiales a base de CuO) o exhibir suficiente actividad catalítica (en el caso de los catalizadores de reformado) durante operación en un número elevado de ciclos.

El objetivo general de esta Tesis ha sido la evaluación experimental del proceso Ca-Cu de producción de H_2 con captura in-situ de CO_2 utilizando unos materiales específicos previamente seleccionados.

Por otra parte, en base a los requerimientos de materiales del proceso, **uno de los principales objetivos de esta Tesis se ha centrado en la síntesis de materiales óptimos basados en CuO para operar el proceso Ca-Cu.** De esta manera, los materiales de Cu han sido probados en condiciones oxidantes y reductoras en un analizador termogravimétrico (TGA) bajo condiciones adecuadas para el proceso. De esta forma, se ha analizado el comportamiento de un amplio rango de materiales basados en CuO soportados sobre Al_2O_3 , MgAl_2O_4 y ZrO_2 y preparados a través de diferentes rutas de síntesis, unos de ellos sintetizados en el ICB-CSIC y otros preparados por la empresa Jhonson Matthey (United Kingdom). Las muestras frescas y cicladas de los materiales también han sido caracterizadas mediante diferentes técnicas de análisis. De este modo, se han desarrollado con éxito materiales altamente estables soportados sobre Al_2O_3 y MgAl_2O_4 sintetizados por co-precipitación y mezcla mecánica con cargas de Cu adecuadas para el proceso (alrededor del 65 % de peso). Sin embargo, se ha descubierto que la técnica de co-precipitación en las mismas condiciones no es una ruta adecuada para sintetizar materiales de CuO sobre ZrO_2 debido a la formación de la estructura de ZrO_2 monoclinica. Por otro lado, las técnicas de spray-drying y deposición-precipitación no proporcionaron las mejores características químicas a los materiales. Como el proceso Ca/Cu está destinado a ser operado en reactores de lecho fijo, los mejores candidatos en forma de polvo fueron peletizados y su estabilidad fue nuevamente evaluada en TGA. Así, pellets de Cu (sobre Al_2O_3 y MgAl_2O_4) con alta estabilidad química y mecánica (pérdidas máximas de 5%wt. a lo largo de 100 ciclos de reducción/oxidación a 850 °C), alta capacidad de transporte de oxígeno (entre 0,15 - 0,16 mgO/mg de material) y buenas propiedades mecánicas han sido finalmente obtenidos mediante co-precipitación.

Las reacciones de reducción y oxidación de los materiales de Cu seleccionados, con alrededor del 65% de peso y preparados mediante co-precipitación, también han sido investigadas. Por un lado, la reacción de oxidación de los materiales de Cu ha sido evaluada en un rango de diferentes presiones. Los parámetros cinéticos que rigen la reacción de oxidación se han determinado utilizando un modelo de núcleo decreciente (SCM) con control de la reacción

química. Los resultados experimentales han sugerido que el SCM con control cinético es capaz de predecir la conversión de oxidación de materiales con alto contenido en CuO en forma de polvo y pellet. Además, se ha analizado el efecto de la presión en la reactividad de los materiales de Cu, y los resultados han confirmado que la presión no tiene un efecto importante sobre la cinética de oxidación de los materiales y que los parámetros obtenidos a presión atmosférica pueden aplicarse para estudiar la reacción de oxidación bajo condiciones de presión. Por otro lado, el SCM con control de reacción química también ha sido capaz de predecir la conversión de reducción de materiales con alto contenido en CuO en forma de polvo y pellet, y los parámetros cinéticos para las reacciones de reducción con H_2 , CO y CH_4 , han sido determinados en consecuencia empleando este modelo. También se han analizado mezclas de gases reductores en TGA para un pellet de CuO siendo posible ajustar con éxito los resultados experimentales utilizando los parámetros cinéticos determinados para la reacción de reducción con los diferentes agentes reductores. Finalmente, se ha realizado un balance energético simplificado para las reacciones de reducción del pellet y la calcinación del sorbente seleccionado, lo que ha indicado que los materiales presentan una cinética de reacción adecuada para mantener la etapa de reducción/calcinación.

Actualmente, la síntesis de materiales mixtos adecuados que contienen CaO y CuO para el proceso Ca-Cu de producción de H_2 se encuentra en fase de desarrollo y aún es necesario investigar más en este punto. En este sentido, **también se ha estudiado en detalle en este trabajo un material mixto Ca-Cu**. La estabilidad química del material mixto sintetizado en el IFE (Institute for Energy Technology, Norway) mediante un método hidrotermal con 53 % CuO/ 22 % CaO/ 25 % $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ha sido evaluada en este trabajo bajo múltiples ciclos de carbonatación, oxidación, calcinación/reducción realizados en TGA. Los compuestos han presentado un comportamiento químico estable a lo largo de los ciclos. Los valores experimentales obtenidos de capacidad de captura de CO_2 y OTC se han determinado a largo plazo como 0,16 mg CO_2 /mg muestra calcinada y reducida y 0,1 mg O_2 /mg muestra calcinada y reducida. Las muestras de material fresco y ciclado han sido caracterizadas, no observándose la formación de especies intermedias entre Ca y Cu en ningún caso. Además, se han evaluado las cinéticas de oxidación y reducción del material mixto y el SCM con control cinético también ha sido capaz de predecir la evolución de la conversión para ambas reacciones.

El proceso Ca-Cu también ha sido estudiado en un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio. En primer lugar, **el rendimiento conjunto del sorbente a base de CaO y de un catalizador comercial a base de Ni se ha evaluado en condiciones relevantes para la fase de SER del proceso Ca-Cu**. Así, se analizaron el efecto de la velocidad espacial CH_4 , la presión total de operación, la relación sorbente/catalizador (Z) y el comportamiento de materiales que habían

experimentado 200 ciclos de oxidación/reducción en instalaciones con reactores de lecho fijo. El sistema sorbente-catalizador ha sido capaz de alcanzar la composición de equilibrio SER hasta la velocidad espacial de 2,5 kg CH₄/h kg cat obteniéndose una corriente de gas producto con un 95% vol. de H₂ a 650 °C, ratios S/C de 3,2 y 4, ratios sorbente/catalizador (Z) de 4 a 15 y presiones de trabajo entre 1 y 10 bares. También se ha evaluado el efecto de los ciclos de oxidación/reducción sobre el rendimiento de los catalizadores, siendo capaz de procesar la mezcla sorbente - catalizador envejecido hasta 2,5 kg de CH₄/h kg cat, corroborando el límite operacional determinado para los materiales frescos. Además, no se ha encontrado un efecto importante de la presión total de operación (de 1 a 10 bar) sobre el rendimiento a H₂, y/o el rendimiento de los materiales.

Posteriormente, una vez determinadas las condiciones de operación para la mezcla sorbente-catalizador, se ha incorporado al reactor el material de Cu y se ha analizado el comportamiento de los tres materiales en condiciones realistas para el proceso de Ca-Cu. Por lo tanto, **uno de los principales objetivos de esta Tesis ha sido realizar ciclos consecutivos de las tres etapas principales de reacción que intervienen en el proceso Ca-Cu de producción de H₂ con un lecho constituido por los tres materiales seleccionados.** Las condiciones de operación durante la etapa A han sido seleccionadas a partir de los datos obtenidos en experimentos previos realizados con la mezcla sorbente-catalizador, ya que estas condiciones son representativas para el escalado del proceso (en términos de presión, velocidades espaciales del gas y composición del gas). La evolución de la composición de gas con el tiempo y los perfiles de temperatura en el lecho se han registrado durante el transcurso de las diferentes reacciones y número de ciclos. Así, se han obtenido resultados prometedores para la mezcla formada por el catalizador comercial a base de Ni, el sorbente (CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃) y el material CuO-Al₂O₃. Se ha comprobado que la presencia de Cu en el reactor actúa como inerte durante la etapa de producción de H₂ del proceso Ca-Cu, y un lecho cuya composición era 43,3% en peso de CuO, 25,6 % en peso de CaO y 1,7 % en peso de Ni, siendo el resto materiales inertes para las reacciones involucradas en el proceso, ha sido capaz de convertir hasta 2,4 kg CH₄/ h kg cat, a 675 °C produciendo una corriente de gas producto con un 93,5 % en vol. de H₂ a 10 bares. El material a base de CuO ha presentado una cinética de oxidación rápida, convirtiéndose totalmente empleando una corriente de O₂ diluida a 10 bares. La cinética de reducción del material de Cu también ha sido rápida y éste ha sido completamente convertido utilizando un gas combustible con la composición típica de una etapa SMR a alta temperatura. Una relación molar Cu/Ca de 2 ha sido suficiente para alcanzar eficiencias de calcinación de en torno al 85% en el momento de breakthrough del H₂ y el CO y superiores al 95 % en el momento del breakthrough del CH₄. Los resultados obtenidos a lo largo de los 3 primeros ciclos han sido altamente reproducibles indicando la estabilidad de los materiales probados a lo largo de los

ciclos, sin embargo para el quinto ciclo Ca-Cu se ha medido una ligera disminución en el rendimiento de H_2 que ha sido causada porque una pequeña porción de catalizador ha comenzado a perder estabilidad mecánica.

Por último, **una mezcla formada por el material mixto y el catalizador comercial también ha sido probada en ciclos consecutivos para las tres etapas principales de reacción que intervienen en el proceso Ca-Cu de producción de H_2 en el reactor de lecho fijo.** En este caso, se han obtenido resultados similares a los obtenidos previamente para la mezcla formada por los tres materiales, siendo la mezcla formada por el material mixto - catalizador capaz de convertir hasta 2,4 kg CH_4 / h kg cat, a 675 °C produciendo una corriente de gas producto con un 93,3 % vol. de H_2 a 10 bares. El Cu presente en el material mixto ha sido totalmente oxidado y reducido durante el transcurso de las diferentes etapas, obteniéndose eficacias de calcinación similares a las obtenidas para el lecho constituido por los 3 materiales. Los resultados obtenidos a lo largo de los ciclos han sido nuevamente altamente reproducibles, y la caracterización de las muestras no ha mostrado la presencia de especies intermedias no deseadas tras la operación. Sin embargo, al igual que en el caso de las pruebas realizadas para los tres materiales, se encontró una pequeña parte en el reactor perteneciente al catalizador en forma de polvo tras los ciclos aunque este hecho es asociado con el proceso de preparación del catalizador comercial indicado para procesos de reformado convencional.

En resumen, la investigación realizada en esta Tesis ha permitido demostrar la operación de las diferentes etapas del proceso Ca-Cu de producción de H_2 durante ciclos consecutivos para dos lechos de materiales diferentes. Un primer lecho constituido por un sorbente a base de CaO , un material basado en CuO y un catalizador comercial a base de Ni; y un segundo lecho formado por un novedoso material mixto y el mismo catalizador. Las condiciones de operación utilizadas en los diferentes experimentos resultan representativas para el escalado del proceso en términos de presión, temperaturas, velocidades espaciales del gas y composiciones de gases.

SUMMARY

Hydrogen production with inherent CO₂ capture through novel Ca/Cu enhanced reforming cycles

The demand of H₂ required from chemical and energy industries is increasing progressively. On the other hand, greenhouse gases as CO₂, produced mainly in fossil fuel combustion, have increased their concentration in the atmosphere during the last decades and they are the main cause of the global warming. Therefore, it is necessary to develop new CO₂ capture technologies to mitigate the CO₂ emissions from large scale power plants and industrial processes in order to fulfill strict forthcoming environmental regulations. Steam Methane Reforming (SMR) is the most widely used technology to produce H₂ at commercial scale, producing around 50 % of the H₂ worldwide, however this process is responsible of significant CO₂ emissions (around 9 kg CO₂/kg H₂ produced). Therefore, hydrogen production combined with CO₂ capture and permanent CO₂ storage is presented as one of the potential routes to decarbonize the energy and industrial sectors. The sorption enhanced methane reforming (SER) is a novel process of H₂ production that combines a reforming catalyst with a CO₂ sorbent (usually CaO) aiming at removing the CO₂ as soon as it is formed. However, multicycle operation of SER process requires the continuous regeneration of the sorbent by calcining the CaCO₃, which is a very endothermic reaction. In this way, a new process known as Ca/Cu H₂ production process has been emerged in the last years. This process makes use of a Cu/CuO chemical loop to solve the endothermic CaCO₃ calcination and to generate a CO₂ concentrated stream suitable for further purification and storage. The basic scheme of the Ca-Cu looping process consists of a sequence of three main reaction steps which are adiabatically carried out in fixed-bed reactors operating in parallel. Then, the main steps of the process have been divided in: sorption enhanced reforming step for H₂ production (A), Cu oxidation step (B) and calcination of CaCO₃/reduction of CuO step (C).

The Ca-Cu H₂ production process requires three functional materials, a CaO-based sorbent, a CuO-based material and a reforming catalyst, that must be able to be carbonated and calcined maintaining high CO₂ uptake (in the case of CaO-based sorbents), to be oxidized and reduced showing high O₂ carrying capacity (in the case of CuO-based materials) or to exhibit sufficient catalytic activity (in the case of the reforming catalysts) over many cycles.

The overall objective of this Thesis has been the experimental evaluation of the Ca-Cu H₂ production process with inherent CO₂ capture making use of specific selected materials.

On the other hand, based on the material requirements of the process, **one of the main objectives of this Thesis has been focused on the synthesis of optimum CuO-based materials to operate the Ca-Cu process.** In this way, the CuO-based materials have been tested under reduction and oxidation conditions in thermogravimetric analyzer (TGA) under suitable conditions for the process. In this way, the performance of a wide range of CuO-based materials supported on Al₂O₃, MgAl₂O₄ and ZrO₂ and synthesized by different routes has been analyzed. Some of these materials were prepared at ICB-CSIC while others were made by Johnson Matthey's company (United Kingdom). Fresh and cycled samples of the materials have been also widely characterized by different techniques. Highly stable materials supported on Al₂O₃ or MgAl₂O₄ synthesized by co-precipitation and mechanical mixing with sufficient Cu loads (around 65 %wt.) have been successfully developed. However, it has been found that co-precipitation under the same conditions is not a suitable route for CuO-ZrO₂ materials due to the formation of monoclinic ZrO₂. On the other hand, spray-drying and deposition precipitation did not provide the best chemical features to the materials. As the Ca/Cu process is intended to be operated in fixed bed reactors, the best candidates in powder form were pelletized and their stability was again assessed in the TGA. Pellets with high chemical and mechanical stability (maximum losses of 5%wt. along 100 reduction/oxidation cycles at 850 °C), high oxygen transport capacity (between 0,15 – 0,16 mgO/mg material) and good mechanical properties have been finally obtained by co-precipitation.

The reduction and oxidation reactions of the selected highly loaded CuO-based materials, with around 65%wt. of Cu prepared by co-precipitation, have been also investigated. On the one hand, the oxidation reaction of the CuO-based materials has been evaluated under different pressures. The kinetic parameters governing the oxidation reaction have been determined using a shrinking core model (SCM) with chemical reaction control. The experimental results have been suggested that the SCM with chemical reaction control is able to predict the oxidation conversion of highly loaded CuO-based materials in powder and pellet form. Moreover, the effect of pressure on the reactivity of the CuO-based materials has been analyzed, and the results have confirmed that the pressure has not an important effect on the oxidation kinetics of the materials and the parameters obtained at atmospheric pressure can be applied to study the oxidation reaction under pressurized conditions. On the other hand, the SCM with chemical reaction control has been also able to predict the reduction conversion of highly loaded CuO-based materials in powder and pellet form, and the kinetic parameters for the reducing reactions with H₂, CO and CH₄, have been accordingly determine with this model.

Mixtures of reducing gases have been also tested in the TGA for one CuO-based pellet and the experimental results have been successfully fitted using the kinetic parameters determined for the reduction reaction with the different reducing agents. A simplified energy balance for the reduction and calcination reactions of one CuO-based pellet has been performed indicating that the materials present suitable reaction kinetics to sustain the reduction/calcination stage.

Currently, the synthesis of suitable composite materials containing CaO and CuO for the Ca/Cu H₂ production process is under development and further investigation at this point is still needed. **Subsequently, a Ca-Cu mixed material has been also studied in this work.** The chemical stability of Ca-Cu composites synthesized by IFE (Institute for Energy Technology, Norway) using an hydrothermal method with 53 wt% CuO/ 22 wt% CaO/ 25 wt% Ca₁₂Al₁₄O₃₃ has been evaluated in this work under multiple carbonation, oxidation, calcination/reduction cycles carried out in the TGA. The composites have presented a highly stable chemical behavior as the carbonation, oxidation and reduction/calcination conversion curves were fairly stable along cycles. The experimental values obtained for the CO₂ uptake and OTC have been determined at long term as 0.155 mg CO₂/mg of calcined and reduced sample and 0.1 mg O₂/mg of calcined and reduced sample. The fresh and cycled materials have been characterized and the results have not shown the formation of intermediate species between Ca and Cu in any case. Moreover, the oxidation and reduction kinetics of the composite material have been evaluated and the shrinking core model has been also able to predict the evolution of the conversion for both reactions.

First, **the joint performance of the CaO-based sorbent and a Ni-based commercial catalyst has been assessed under relevant conditions for the SER stage in the Ca/Cu H₂ production process.** The effect of the CH₄ space velocity, the operating pressure, the sorbent to catalyst weight ratio (Z) and the test of materials that had experienced 200 oxidation/reduction cycles on the materials performance have been analyzed at fixed bed facilities. The system, catalyst and CaO-based sorbent, has been able to fulfill the SER equilibrium composition up to the space velocity of 2,5 kg CH₄/h kg cat. In this way, a gas stream containing up to 95% vol. H₂ was obtained at 650 °C, steam to carbon ratios of 3,2 and 4, sorbent to catalyst weight ratios from 4 to 15 and for operating pressures between 1 and 10 bar. The effect of the oxidation/reduction cycles on catalyst performance has been also assessed, and the mixture sorbent and aged catalyst has been able to process up to 2,5 kg CH₄/h kg cat, corroborating the operational limit determined for the fresh materials. Moreover, it has not found an important effect of the total operation pressure (from 1 to 10 bar) on the H₂ yield, and/or materials performance.

Subsequently, once determined the operating conditions for the mixture sorbent – catalyst, the CuO-based material has been incorporated to the reactor and the behavior of the three materials have been tested under realistic conditions for the Ca-Cu process. Then, **one of the main objectives of this Thesis has been to perform consecutive cycles those contain the three main reaction stages involved in the Ca-Cu H₂ production process with a bed containing the three selected materials.** For the first time the three functional materials (CaO based sorbent, Cu based material and a commercial reforming catalyst) have been present in the reactor. The operation conditions for the process stages have been selected from the previous experiments carried out with the sorbent-catalyst mixture as these conditions are representative for the scaling up of the process (in terms of pressure, gas spatial velocities and gas composition). The evolution of product gas with time, as well as the temperature profiles in bed will be registered during the different reactions and cycle number. Promising results have been obtained for the mixture commercial Ni-based catalyst, CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃ CO₂ sorbent and CuO-Al₂O₃ material. The presence of Cu in the reactor has been proved to be an inert during the H₂ production stage, and a bed containing 43.3 % wt. CuO, 25.6 % wt. CaO and 1.7 % wt. Ni, being the rest inert materials for the reactions involved, has been able to convert 2,4 kg CH₄/ h kg cat, at 675 °C producing a gas stream with a 93.5 % vol. H₂ at 10 bars. The CuO-based material has presented high oxidation kinetics, being totally converted in a narrow reaction front with a highly diluted air stream at 10 bars. In addition, the Cu-based material has presented fast reduction kinetics and it has been completely converted with a fuel gas with typical composition of a SMR stage at high temperature. A Cu/Ca molar ratio of 2 has been sufficient to allow for calcination efficiencies around 85% (molar basis) in the H₂ and CO breakthrough and over 95 % (molar basis) in the CH₄ breakthrough. The results obtained along the first 3 cycles have been highly reproducible indicating the stability of the materials tested along cycling, however for the fifth Ca-Cu cycle a slight decrease in the H₂ yield has been measured which is has been caused by the loss of mechanical stability of the catalyst.

By last, **a mixture formed for the Ca-Cu composite material and the commercial catalyst has been also tested under consecutive cycles those contain the three main reaction stages involved in the Ca-Cu H₂ production process in the fixed bed reactor.** Similar results as for the three materials have been obtained in this case, being the mixture formed for the composite material – catalyst able to convert 2,4 kg CH₄/ h kg cat, at 675 °C producing a gas stream with a 93.3 % vol. H₂ at 10 bars. The Cu present in the composite material has been fully oxidized and reduced during the different steps, and calcination efficiencies over 95% during the step C have been obtained. The results obtained along cycles have been again highly reproducible, and the characterization of the samples did not showed the presence of undesired species after operation. However, as well as for the three materials, the powdered of part of the catalyst has

been found after cycles although this fact is associated with the process of preparing the commercial catalyst that is suitable for conventional reforming processes.

In summary, the investigation carried out in this Thesis has allowed to demonstrate the operation of the different steps of the Ca-Cu H₂ production process during consecutive cycles for two different beds of materials. A first bed containing a CaO-based sorbent, a CuO-based material and a commercial Ni-based catalyst; and a second bed containing a Ca-Cu composite material and the same catalyst. The operation conditions used in the different experiments are representative for the scaling up of the process in terms of pressure, gas spatial velocities and gas composition.

TABLA DE CONTENIDOS

RESUMEN.....	i
SUMMARY.....	vii
TABLA DE CONTENIDOS.....	xiii
 CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	 1
1.1. CAMBIO CLIMÁTICO Y EMISIONES DE CO ₂	3
1.2. CAPTURA, TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO DE CO ₂	10
1.2.1. Captura de CO ₂	10
1.2.2. Transporte de CO ₂	14
1.2.3. Almacenamiento de CO ₂	15
1.3. PRODUCCIÓN DE H ₂	17
1.3.1. Proceso de Reformado de CH ₄ con vapor	19
1.3.2. Proceso de Reformado mejorado de CH ₄	20
1.3.3. Proceso de reformado Ca/Cu	24
1.3.1.1. Estado del arte de los procesos de reformado Ca/Cu	27
 CAPÍTULO 2: OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	 33
2.1. OBJETIVOS	35
2.2. ESQUEMA DEL TRABAJO REALIZADO.....	36
 CAPÍTULO 3: SÍNTESIS DE MATERIAL Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	 41
3.1. SÍNTESIS DE MATERIALES BASADOS EN Cu.....	43
3.1.1. Peletización de materiales basados en Cu.....	45
3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	46
3.2.1. Caracterización química	46
3.2.2. Caracterización textural.....	47
3.2.3. Caracterización estructural	48
3.2.4. Resistencia mecánica	48
3.3. EQUIPOS EXPERIMENTALES.....	49
3.3.1. Equipos basados en Termogravimetría.....	49
3.3.1.1. Termobalanza para operar a presión atmosférica (TGA)	49
3.3.1.2. Balanza de suspensión magnética que opera a presión (HPMSB).....	50

3.3.1.3. Procedimientos experimentales.....	51
3.3.1.3.1. Estabilidad química	51
3.3.1.3.2. Cinéticas de oxidación/reducción	53
3.3.1.3.2.1. Cinéticas de oxidación	53
3.3.1.3.2.2. Cinéticas de reducción	54
3.3.2. Micro reactor de lecho fijo.....	56
3.3.2.1. Procedimiento experimental general	57
3.3.3. Reactor de lecho fijo	58
3.3.3.1. Procedimiento experimental general	59
3.3.3.2. Caracterización del lecho.....	60
3.3.4. Software HCS Chemistry para determinación de valores de equilibrio teóricos	62
 CAPÍTULO 4: SELECCIÓN DE MATERIALES	63
4.1. MATERIALES BASADOS EN Cu.....	65
4.1.1. Relación de materiales sintetizados.....	66
4.1.2. Selección del material de Cu.....	68
4.1.2.1. Caracterización física y textural de muestras.....	69
4.1.2.2. Estabilidad química y mecánica.....	75
4.1.2.2.1. Materiales en forma de polvo	75
4.1.2.2.2. Pellets.....	80
4.2. SORBENTE DE CaO.....	88
4.3. CATALIZADOR	91
4.4. MATERIAL MIXTO Ca-Cu	93
4.4.1. Caracterización de material mixto fresco	93
4.4.2. Evolución de la capacidad de captura de CO ₂ y la OTC con los ciclos.....	95
4.4.3. Estabilidad química tras múltiples ciclos Ca-Cu en TGA	96
4.4.4. Caracterización de material mixto usado en TGA	98
 CAPÍTULO 5: CINÉTICAS DE REACCIÓN OXIDACIÓN – REDUCCIÓN.....	101
5.1. SELECCIÓN DEL MODELO DE REACCIÓN	103
5.2. CINÉTICAS REDOX DE MATERIALES DE Cu SELECCIONADOS	109
5.2.1. Cinéticas de oxidación. Influencia de la presión.....	109
5.2.1.1. Materiales de Cu seleccionados	109
5.2.1.2. Determinación de parámetros cinéticos.....	111
5.2.1.2.1. Determinación de parámetros cinéticos para materiales en forma de polvo.....	111

5.2.1.2.2. Aplicación en pellets de parámetros cinéticos obtenidos para partículas.....	113
5.2.1.3. Efecto de la presión total	117
5.2.1.4. Simulación de la conversión del material de Cu durante la etapa B del proceso Ca-Cu.....	119
5.2.2. Cinéticas de reducción.....	121
5.2.2.1. Determinación de los parámetros cinéticos para materiales en polvo	121
5.2.2.2. Aplicación en pellets de parámetros cinéticos obtenidos para partículas	126
5.2.2.3. Tests de reducción con composiciones de gas características en el proceso ...	130
5.2.2.4. Análisis sobre el acoplamiento entre la reducción del material de Cu y la calcinación del CaCO_3	132
5.3. CINÉTICAS REDOX DE MATERIAL MIXTO	135
5.3.1. Cinética de reducción	135
5.3.2. Cinética de oxidación	141
CAPÍTULO 6: EXPERIMENTACIÓN EN REACTOR DE LECHO FIJO	145
6.1. DEMOSTRACIÓN DEL CICLO COMPLETO Ca-Cu DE PRODUCCIÓN DE H_2 EN LECHO FIJO CON 3 MATERIALES	147
6.1.1. Materiales utilizados.....	147
6.1.2. Determinación de la ventana de operación durante la etapa de producción de H_2 (etapa A) (sorbente+catalizador).....	149
6.1.2.1. Influencia de la velocidad espacial de CH_4	150
6.1.2.2. Efecto de la presión total de operación.....	154
6.1.2.3. Influencia del ratio Z	156
6.1.2.4. Efecto de los ciclos de oxidación/reducción en el comportamiento de los materiales	158
6.1.2.5. Efecto de la velocidad espacial de CH_4 en materiales ciclados	161
6.1.2.6. Efecto de la adición de Cu	163
6.1.3. Análisis del efecto de la temperatura en la etapa C (sorbente +catalizador + material de Cu)	167
6.1.4. Demostración del ciclo completo Ca-Cu de producción de H_2 con 3 materiales en lecho fijo.....	171
6.1.4.1. Relación de materiales usados	171
6.1.4.2. Descripción del experimento	172
6.1.4.3. Validación del ciclo completo Ca-Cu con 3 materiales.....	175
6.1.4.4. Caracterización de muestras tras 3 ciclos completos Ca-Cu.....	187

6.2. DEMOSTRACIÓN DEL CICLO COMPLETO Ca-Cu DE PRODUCCIÓN DE H ₂ EN LECHO FIJO CON MATERIAL MIXTO Y CATALIZADOR.....	189
6.2.1. Materiales empleados	189
6.2.2. Demostración del ciclo completo Ca-Cu de producción de H ₂ con material mixto y catalizador	190
6.2.3.1. Descripción del experimento	190
6.2.3.2. Validación del ciclo completo Ca-Cu con material mixto y catalizador	193
6.2.3.3. Caracterización de muestras tras ciclos completos	202
6.3. VALIDACIÓN DEL MODELO DE REACTOR PSEUDO-HOMOGÉNEO	205
<u>CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES</u>	211
<u>CAPÍTULO 8: CONCLUSIONS</u>	219
NOTACIÓN EMPLEADA	225
BIBLIOGRAFÍA	231
ANEXO. PUBLICACIONES	243

CAPÍTULO 1:

Introducción

1.1. CAMBIO CLIMÁTICO Y EMISIONES DE CO₂

A día de hoy, diversos estudios han afirmado los cambios que se están produciendo en el clima de nuestro planeta como consecuencia del aumento de la concentración de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera [1]. Los GEI como el CO₂, producidos principalmente durante la combustión de combustibles fósiles, han aumentado su concentración en la atmósfera durante las últimas décadas, alcanzando un aumento de más del 70%, como consecuencia del incremento de la demanda energética mundial. En concreto, las emisiones de CO₂ provenientes de la combustión de combustibles fósiles han aumentado dramáticamente desde prácticamente 0 hasta valores superiores a 32 GtCO₂ en 2014 [2].

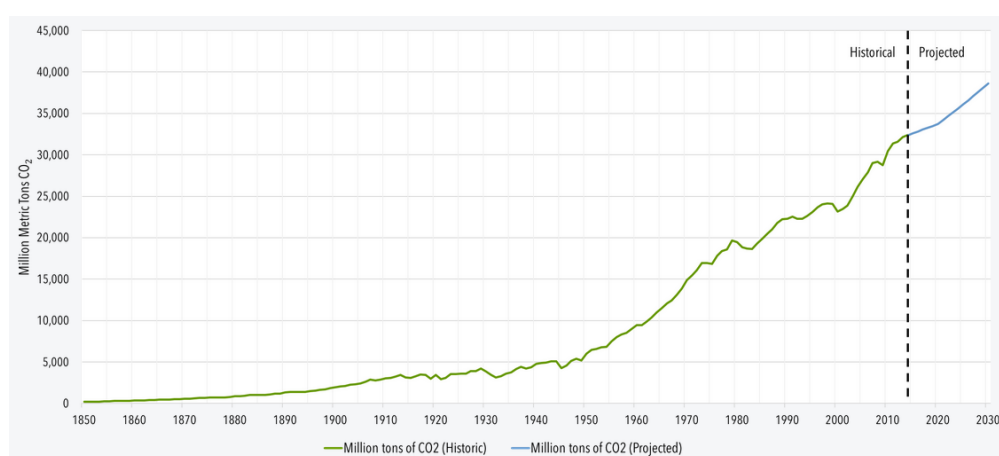


Figura 1.1. Evolución de las emisiones globales reales y previstas de CO₂ en la atmósfera entre 1850 y 2030.
(Fuente: Center for Climate and Energy Solutions website¹).

En concreto, del total de emisiones de GEI, las emisiones de CO₂ resultan mayoritarias y representan un 76% con respecto a las de otros gases (CH₄ = 16%, NO_x = 6%, F-gases = 2%). De la totalidad de emisiones de CO₂ un 11% están relacionadas con actividades de silvicultura o uso de la tierra sin embargo, un 65% están directamente originadas por la combustión de combustibles fósiles y procesos industriales [3].

¹ <https://www.c2es.org/content/international-emissions/> (visitado en marzo de 2018). Fuente: Carbon Dioxide Information Analysis Center (Oak Ridge National Laboratory, 2017) y World Energy Outlook (International Energy Agency, 2016).

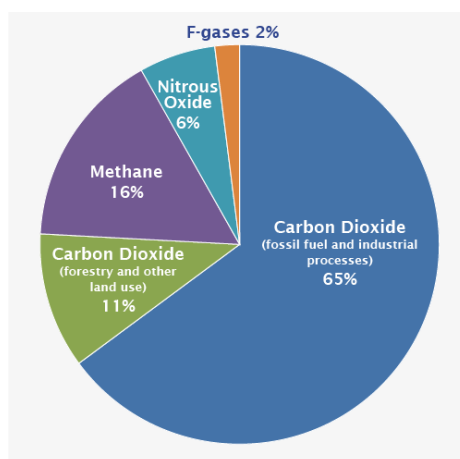


Figura 1.2. Emisiones globales de gases de efecto invernadero por tipo de gas en 2014 (Fuente: International Energy Agency [4]).

Además, la creciente demanda energética como causa del crecimiento y desarrollo económico mundial hizo que el suministro mundial total de energía primaria aumentara en más de 8 Gtoe en el período comprendido entre 1971 y 2014, representando la producción mediante combustibles fósiles en 2014 un 82% del total [3].

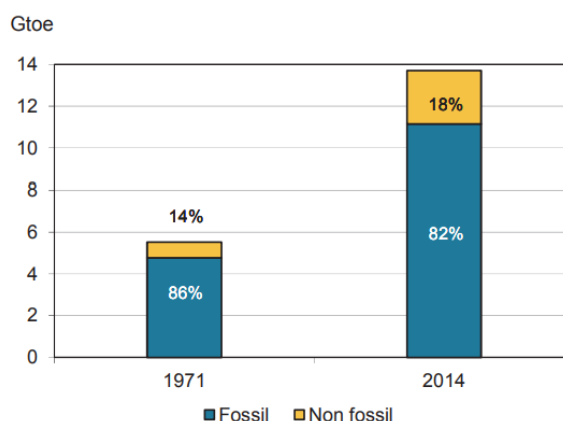


Figura 1.3. Suministro mundial de energía primaria (Fuente: International Energy Agency [3]).

En el año 2013, se registró un pico global histórico de 400 ppm de CO₂ frente a los 278 ppm en los inicios de la Revolución Industrial [4]. Sin embargo, el crecimiento en las emisiones de CO₂ se ha visto reducido desde un 0.8% en 2014, un 1.7% en 2013 hasta un 2.4% en los años 2000. En términos absolutos, en 2014 las emisiones de CO₂ globales aumentaron en 0.25 GtCO₂ siendo éste el aumento más bajo en las emisiones de CO₂ desde el año 2000 [4].

Entre los años 1980 hasta 2000, el carbón y el petróleo fueron responsables de aproximadamente el 40% de las emisiones de CO₂ globales. Sin embargo, en los años comprendidos de 2002 a 2014 estas emisiones han variado, mientras que las emisiones

originadas a partir de carbón han aumentado desde el 39% al 46%, las emisiones de petróleo han disminuido desde el 40% al 34%, y las producidas a partir de gas natural se han mantenido prácticamente estables alrededor del 20%. Tanto es así que en 2014, las emisiones mundiales de CO₂ en la atmósfera originadas por la combustión de carbón representaron en torno al doble de las emisiones producidas por gas natural [4].

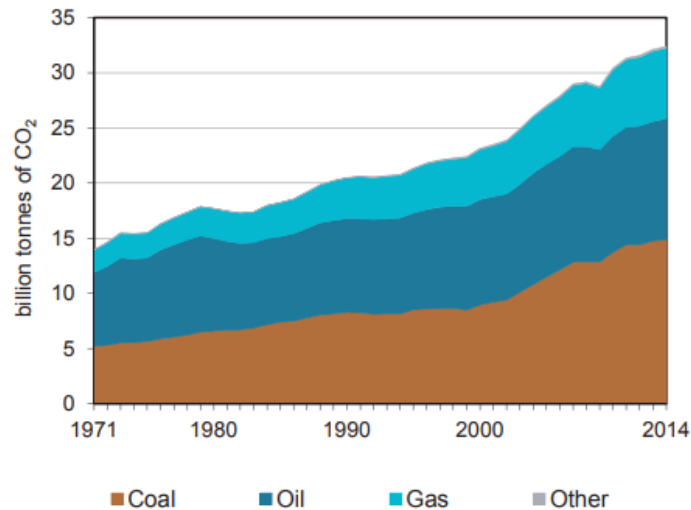


Figura 1.4. Tendencia en las emisiones de CO₂ por tipo de combustible entre 1971 y 2014 (Fuente: International Energy Agency [4]).

Sin embargo, la tendencia en las emisiones de CO₂ difiere entre unos países y otros. En 2015, en torno al 67% de las emisiones globales de CO₂ fueron originadas por sólo 10 países, con China (28%) y Estados Unidos (17%) sobrepasando de lejos las ocasionadas por el resto y siendo responsables entre ambos de 14,0 GtCO₂ respecto a las 32,3 GtCO₂ de las emisiones globales [3].

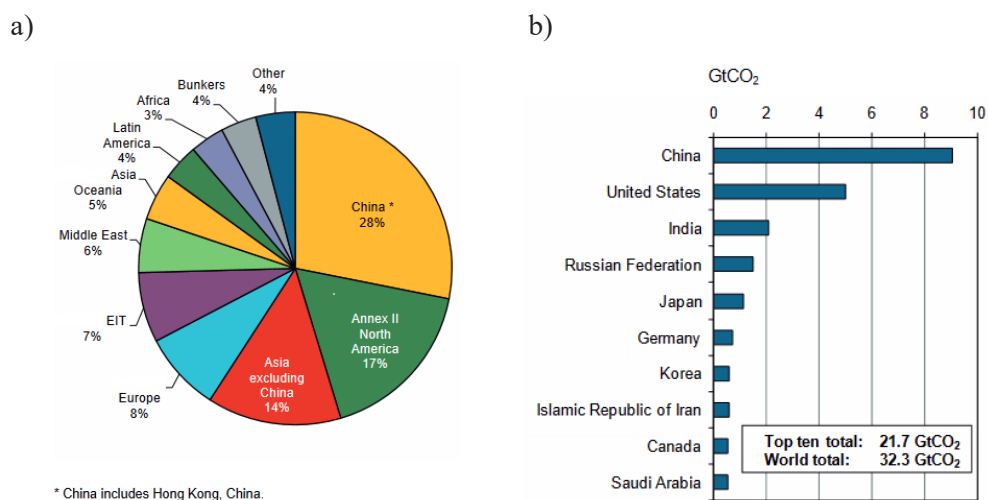


Figura 1.5. a) Emisiones de CO₂ por región en 2015, b) Top ten países emisores CO₂ en 2015. Fuente: International Energy Agency [3].

Otro punto a destacar son las emisiones ocasionadas por los diferentes sectores. Si diferenciamos por sectores, el sector de producción eléctrica (42% de emisiones de CO₂) y el del transporte (23% de emisiones de CO₂) fueron responsables de cerca de 2/3 de las emisiones de CO₂ en 2015 [3]. Además, la tendencia en la evolución en las emisiones de CO₂ globales desde 1974 hasta 2014 se ha ido incrementando progresivamente en el sector de la producción eléctrica desde los 4 billones de toneladas de CO₂ emitidas en 1974 hasta las 13 billones de toneladas de CO₂ que se emitieron en 2014 [4].

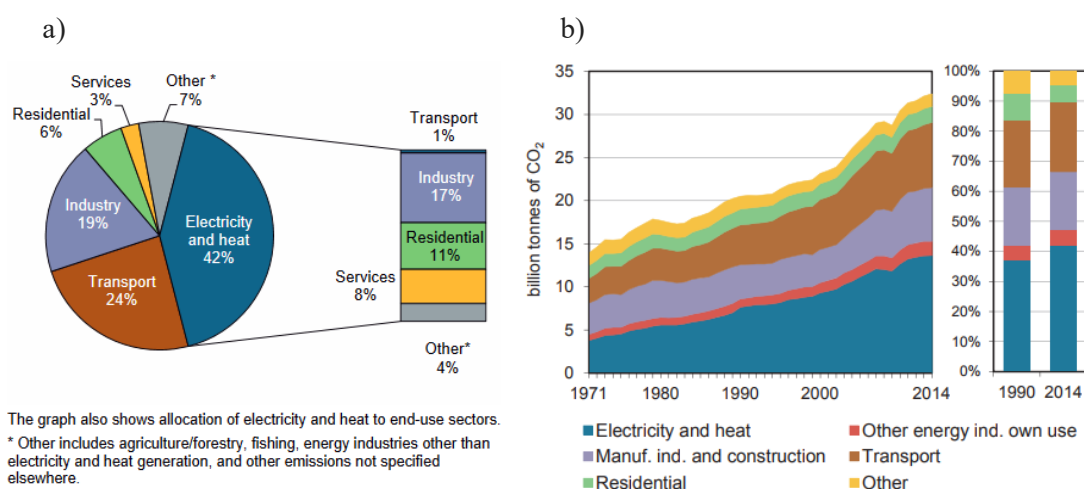


Figura 1.6. a) Emisiones globales de CO₂ procedentes de combustión de combustibles fósiles en 2015. Fuente: International Energy Agency [3]. b) Tendencia en las emisiones de CO₂ por sector entre 1971 y 2014. Fuente: International Energy Agency [4].

Sin embargo, a pesar del aumento de la proporción de energías renovables a escala mundial, la generación de electricidad y calor en todo el mundo depende en gran medida del carbón, el combustible fósil más intensivo en carbono. Países como Australia, China, India, Polonia y Sudáfrica producen más de dos tercios de su electricidad y calor mediante la combustión de carbón [3].

Entre 2014 y 2015, las emisiones de CO₂ de la electricidad disminuyeron en torno a un 0.9%, comparado con el 0,4% obtenido entre 2013 y 2009. Mientras que la influencia de las emisiones originadas por procesos de calor y electricidad basados en petróleo ha disminuido de forma constante desde 1990, las emisiones causadas por producción eléctrica basada en gas natural aumentaron ligeramente, y las originadas por procesos basados en carbón se incrementaron de manera significativa, del 65% en 1990 hasta el 72% en 2015[3]. Sin embargo, en los últimos años se ha observado una tendencia progresiva de cambio de carbón a gas en lo que se refiere a

la producción eléctrica y generación de calor y en 2015 se observó por primera vez una disminución en las emisiones globales procedentes de la combustión de carbón [3].

En lo que se refiere a las emisiones de CO₂ provenientes de procesos generación eléctrica aumentaron en un 45% entre los años 2000 y 2015. Sin embargo, la tendencia mundial difiere según las regiones. Por un lado, las emisiones provenientes de procesos de generación eléctrica en Oceanía y Japón aumentaron debido al incremento en la producción de electricidad mediante combustibles fósiles. En el mismo sentido, China y el resto de Asia, junto con Oriente Próximo, África y Latinoamérica registraron un incremento en las emisiones de CO₂ en el mismo período impulsado principalmente por el aumento en la producción eléctrica. Este efecto ha sido particularmente notable en China, dónde la producción eléctrica se ha cuadruplicado desde el año 2000 [4]. Por otro lado, Europa y América del Norte las emisiones de CO₂ originadas en procesos de producción eléctrica han disminuido en el periodo de 2000 a 2015. Mientras que en América del Norte esa reducción viene dada por tres conceptos diferentes como la mejora en la eficiencia energética en el proceso de producción, el mayor uso de gas natural frente a carbón y la introducción de fuentes de producción eléctrica no emisoras en el mix energético; en el caso de Europa esas reducciones vinieron por la reducción de la producción eléctrica mediante combustibles fósiles en un 20% y la incorporación de fuentes de energía renovables, lideradas por las disminuciones en Italia y Reino Unido.

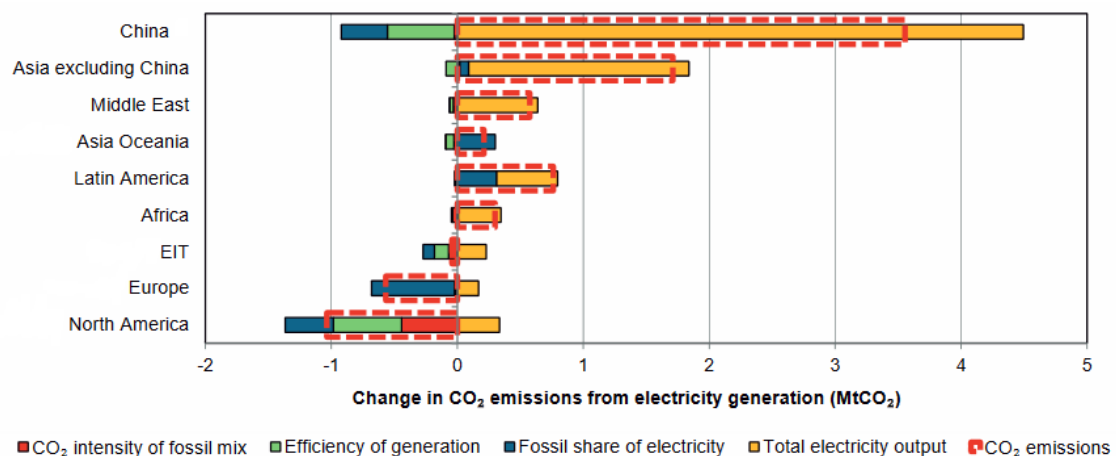


Figura 1.7. Cambios en las emisiones de CO₂ originadas mediante generación eléctrica entre los años 2000 y 2015. Fuente: International Energy Agency [4].

A nivel global, las emisiones de CO₂ se han visto incrementadas en torno a un 40% entre los años 2000 y 2015 como resultado del mix energético mundial principalmente basado en el uso de carbón unido a un crecimiento del 20% en la población mundial [4].

Con el sector de la energía representando aproximadamente dos tercios de las emisiones mundiales de GEI, es indiscutible que se requieren acciones inmediatas en el mismo para reducir esos valores. Tradicionalmente, los países industrializados eran los emisores de la mayor parte de los GEI de origen antropogénico sin embargo, en la actualidad las emisiones de los países en desarrollo han superado las emisiones de los países industrializados. En este sentido, para avanzar hacia un mundo con bajas emisiones de carbono, todos los países deben realizar esfuerzos de mitigación. Por un lado, se debe decarbonizar los suministros energéticos de los países industrializados y por otro, encaminar a los países en vías en desarrollo hacia procesos de producción con bajas emisiones de CO₂. Así la fijación de protocolos de actuación resulta fundamental para medir el logro de los objetivos climáticos internacionales y para informar a los responsables políticos y a los participantes en el mercado del carbono. La capacidad de cada uno de los países de vigilar y examinar sus propias emisiones es esencial para alcanzar el compromiso con la mitigación nacional y mundial de los GEI. De esta forma, en el año 2015 se adoptaron medidas políticas y de actuación mediante la instauración del protocolo de Kyoto. Este protocolo se estableció con el objetivo de reducir al menos un 5% las emisiones de GEI con respecto a las de 1990, en el período de 2008 a 2012. Sin embargo, a pesar de su extensa participación (192 países), algunos grandes emisores como Estados Unidos no ratificaron el acuerdo y algunos países desarrollados no cumplieron con los valores de emisiones establecidos. Aunque la ambición del protocolo fue insuficiente para limitar el aumento de la temperatura a 2°C por encima de los niveles preindustriales, la amplitud de la participación en compromisos de mitigación promueve una mejora significativa y sentó las bases para el acuerdo de París. En el año 2015, el acuerdo de París sobre el cambio climático (COP21) marcó el inicio de una era optimista ya que por primera vez, la mayoría de los gobiernos del mundo afirmaron el objetivo colectivo de limitar el aumento de la temperatura media global por debajo de 2 °C. También, se acordó buscar un equilibrio en la segunda mitad de siglo entre las emisiones de GEI provenientes de las actividades humanas y la eliminación de las emisiones por parte de sumideros, como bosques y océanos. La entrada en vigor del acuerdo en Noviembre de 2016, ha proporcionado un impulso para introducir cambios efectivos en las políticas y en las estrategias empresariales que puedan impulsar una economía más sostenible, a la vez que se generen nuevos procesos tecnológicos más limpios. Sin embargo, la realidad de la reducción de emisiones de GEI no se prevé que sea fácil, ya que la barrera de los 400 ppm se ha vuelto a superar de nuevo en los últimos años y ésta parece ir en aumento desde el año 2014 hasta la actualidad (ver figura 1.8).

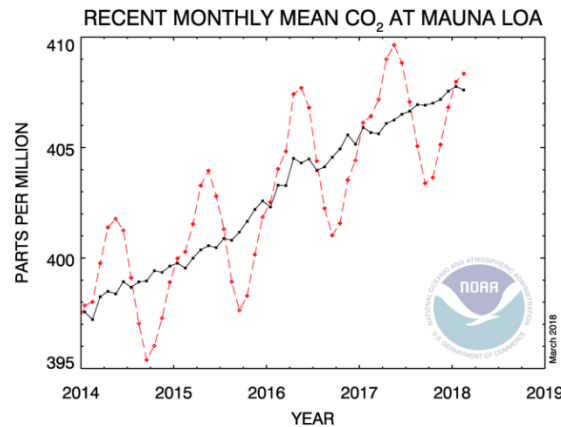


Figura 1.8. Evolución de la concentración global de CO₂ en la atmósfera entre los años 2014 y 2018 (Fuente: Earth System Research Laboratory, Global Monitoring Division at Mauna Loa ²). * *En color rojo aparecen los valores medios mensuales, centrados en la mitad de cada mes. La línea negra representa el mismo valor, después de la corrección para el ciclo estacional promedio.*

En este contexto, en los últimos años, en el sector energético se han propuesto diferentes alternativas para reducir las emisiones de CO₂. Dentro de dichas propuestas se engloban: a) el uso de combustibles fósiles con menor cantidad de carbono, como el gas natural, b) la mejora de la eficiencia energética en los procesos, c) el empleo de fuentes de energía renovables y d) la utilización de sistemas de captura, transporte y almacenamiento/o uso de CO₂ (CAC). En el presente trabajo se ha estudiado un proceso novedoso de producción de H₂ mediante captura in situ de CO₂ por lo que, los próximos apartados se han centrado en la propuesta de reducción de emisiones mediante la utilización de sistemas CAC.

² <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/> (visitado en marzo de 2018). Fuente: Earth System Research Laboratory, Global Monitoring Division at Mauna Loa.

1.2. CAPTURA, TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO DE CO₂

1.2.1. Captura de CO₂

El objetivo de las tecnologías CAC radica en la obtención de una corriente concentrada con altas cantidades de CO₂, apta para compresión, transporte y posterior almacenamiento. Sin embargo, la principal barrera de estas tecnologías es el sobre coste que representa la incorporación de la CAC en procesos existentes. Entre los costes principales de la instalación de la tecnología CAC, el más importante de ellos es el derivado de la captura. Por ejemplo, en el caso de España, un estudio teórico realizado sobre el impacto económico que representaría la instalación de estos sistemas de captura en las plantas existentes, implicaría un 72,4% a la captura, un 17,1% al transporte y un 10,5% al almacenamiento [5].

En la actualidad, el creciente aumento de las emisiones de CO₂ en la atmósfera (más de 35.000 millones de toneladas al año), hace indispensable que la aplicación de tecnologías CAC se centre en grandes focos de emisión. En este sentido, se pueden distinguir diferentes tecnologías de captura de CO₂ en función del punto del proceso en que tiene lugar la separación del CO₂: pre-combustión, post-combustión y oxi-combustión. En la **figura 1.9** se muestra un esquema general de las diferentes tecnologías.

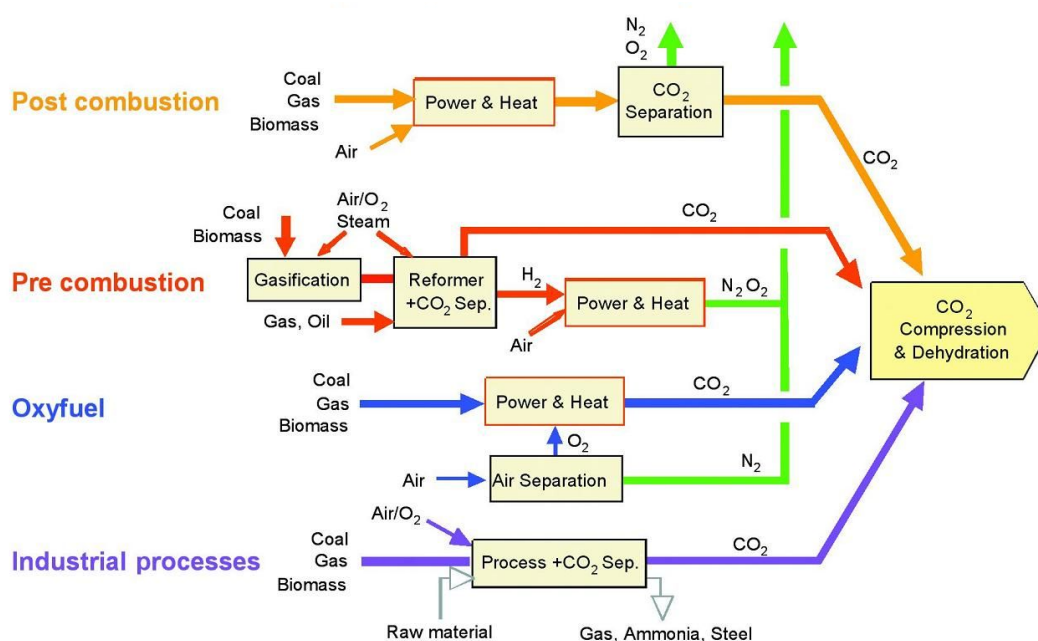


Figura 1.9. Esquema general de las distintas tecnologías de captura de CO₂ (Fuente: Intergovernmental panel on Climate Change, 2005[6]).

Pre-combustión. En este tipo de sistemas el CO_2 es separado antes de realizarse la combustión. En este sentido, el combustible es transformado en un gas de síntesis (CO y H_2 , principalmente) mediante reformado (en caso de emplear gas natural o derivados ligeros de petróleo) o gasificación (en caso de utilizar biomasa o carbón). Este gas de síntesis, es posteriormente transformado en H_2 y CO_2 mediante una reacción de desplazamiento de agua (Water Gas Shift, WGS). La conversión de CO a CO_2 hace que se obtengan mayores presiones parciales de CO_2 que en post-combustión, lo que facilita la separación de CO_2 y su posterior purificación. Tras la separación del CO_2 , se obtendría una corriente rica en H_2 que podría purificarse o emplearse para producción de electricidad. La implantación de tecnologías de pre-combustión a una central existente implica realizar modificaciones en el proceso lo que hace que este tipo de sistemas resulten más apropiados para su implantación en centrales de nueva construcción. La posibilidad de realizar la captura previa a la combustión, permitiría reducir el coste energético y de equipos, además de la ventaja de la obtención de una corriente de gas efluente a presión. A día de hoy, la producción de H_2 se realiza mayoritariamente a partir de gas natural, mediante procesos de reformado con vapor (Steam Methane Reforming, en sus siglas en inglés) [7] por lo que, en los últimos años se están realizando esfuerzos en el desarrollo de tecnologías de captura de CO_2 capaces de acoplarse a plantas de reformado de gas natural.

Post-combustión. En este caso el CO_2 se encuentra diluido en una corriente de gas producto proveniente de la combustión de un combustible fósil o biomasa (o cualquier otro basado en carbono). Este tipo de tecnologías, permiten acoplarse a centrales térmicas existentes con muy poca interferencia en el proceso. Sin embargo, el principal inconveniente de esta tecnología es la elevada dilución del CO_2 en la corriente de gases de salida, de elevado flujo y a presión atmosférica, lo que hace que la aplicación del sistema de captura represente un coste elevado así como un gran aporte energético.

La absorción química con aminas es la tecnología más desarrollada dentro de las tecnologías de post-combustión. Sin embargo, esta tecnología tiene como limitaciones los problemas de corrosión ocasionados por los solventes ricos en CO_2 y el consumo energético necesario para la regeneración de éstos [8]. Por otra parte, en los últimos años, la tecnología de Calcium Looping ha adquirido una importancia significativa como alternativa a los procesos convencionales aplicados en captura en post-combustión.

Oxi-combustión. Mediante este tipo de sistemas la combustión del combustible se realiza en presencia de oxígeno puro, lo que genera un incremento de CO_2 en la corriente de gas salida permitiendo una mayor facilidad en la separación con respecto a las tecnologías de post-combustión. Sin embargo, el principal problema de estas tecnologías radica en el coste de

producción de O₂ puro y en la necesidad de realizar modificaciones en los equipos adaptándolos a la combustión de O₂ en vez de aire.

Dentro de esta familia de tecnologías, una de las tecnologías emergentes que utiliza transportadores sólidos de oxígeno es el Chemical Looping Combustion en la cual se ha estado investigando en los últimos años [9].

En la **tabla 1.1** se pueden apreciar las grandes plantas existentes con tecnologías CAC que se encuentran actualmente en operación.

Tabla 1.1. Grandes plantas existentes en funcionamiento con tecnología CAC a escala mundial en 2018.

Fuente: Global CCS Institute ³.

Nombre	Situación	Fecha de operación	Industria	Capacidad de captura	Tipo de almacenamiento		
Terrell Natural Gas Processing Plant	Estados Unidos	1972	Procesado de gas natural	0.4 – 0.5	Recuperación de petróleo	mejorada	de
Enid Fertilizer	Estados Unidos	1982	Producción de fertilizantes	0.7	Recuperación de petróleo	mejorada	de
Shute Creek Gas Processing Plant	Estados Unidos	1986	Procesado de gas natural	7.0	Recuperación de petróleo	mejorada	de
Sleipner CO ₂ Storage	Noruega	1996	Procesado de gas natural	1.0	Almacenamiento geológico		
Great Plains Synfuels Plant and Weyburn - Midale	Canadá	2000	Gas natural sintético	3.0	Recuperación de petróleo	mejorada	de
Snøhvit CO ₂ Storage	Noruega	2008	Procesado de gas natural	0.7	Almacenamiento geológico		
Century Plant	Estados Unidos	2010	Procesado de gas natural	8.4	Recuperación de petróleo	mejorada	de
Air Products Steam Methane Reformer	Estados Unidos	2013	Producción de hidrógeno	1.0	Recuperación de petróleo	mejorada	de
Coffeyville Gasification Plant	Estados Unidos	2013	Producción de fertilizantes	1.0	Recuperación de petróleo	mejorada	de
Lost Cabin Gas Plant	Estados Unidos	2013	Producción de fertilizantes	1.0	Recuperación de petróleo	mejorada	de
Petrobras Santos Basin Pre-Salt Oil Field CCS	Brasil	2013	Producción de gas natural	1.0	Recuperación de petróleo	mejorada	de
Boundary Dam Carbon Capture and Storage	Canadá	2014	Generación de energía	1.0	Recuperación de petróleo	mejorada	de
Quest	Canadá	2015	Producción de hidrógeno	1.0	Almacenamiento geológico		
Uthmaniyah CO ₂ -EOR Demonstration	Arabia Saudí	2015	Procesado de gas natural	0.8	Recuperación de petróleo	mejorada	de

³ <https://www.globalccsinstitute.com/> (visitado en marzo de 2018). Fuente: Global CCS Institute.

Abu Dhabi CCS	Emiratos Arabes Unidos	2016	Producción de hierro y acero	0.8	Recuperación mejorada de petróleo
Illinois Industrial CCS	Estados Unidos	2017	Producción de etanol	1.0	Almacenamiento geológico
Petra Nova Carbon Capture	Estados Unidos	2017	Producción de energía	1.4	Recuperación mejorada de petróleo

En el mapa que aparece representado en la figura 1.11 aparece la distribución geográfica de las instalaciones con tecnologías CAC que en el año 2018 se encuentran en funcionamiento, en construcción y en proyecto y que permiten la captura de entre 0.4 a 8.4 millones de toneladas de CO₂ anuales. De las 38 instalaciones que existen o está previsto construir en los próximos años, un total de 17 se encuentran operativas en la actualidad, suponiendo alrededor de 31.2 millones de toneladas anuales de CO₂ capturadas.



Figura 1.10. Distribución de grandes plantas con tecnologías CAC que en 2018 se encuentran en funcionamiento, construcción y en proyecto. Fuente: Global CCS Institute⁴.

El informe de 2014 realizado por el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) destacó que sin tecnologías CAC, el coste de alcanzar 450 ppm de CO₂ equivalente en la atmósfera para el año 2100 sería un 138% mayor [1]. Además las proyecciones de IEA indican que la vía de menor coste para alcanzar el escenario de 2°C requeriría la captura y almacenamiento de casi 4000 millones de toneladas de CO₂ al año en 2040 [4], lo que supondría 100 veces la capacidad anual de captura en operación en plantas instalada en 2018. En este sentido, las tecnologías CAC serían una solución a corto plazo para reducir las emisiones de CO₂ procedentes de procesos de combustión de combustibles fósiles y

⁴ <https://www.globalccsinstitute.com/> (visitado en marzo de 2018). Fuente: Global CCS Institute.

lograr los objetivos marcados en el acuerdo de París en el año 2015 (COP 21). Además, este tipo de tecnologías resultan ser las únicas aplicables para lograr una disminución de las emisiones de CO₂ de ciertos procesos industriales (cemento, acero, hierro, gas natural) en el que el uso de combustibles fósiles es intrínseco al propio proceso de producción [4].

En ausencia de medidas de mitigación adicionales significativas, los modelos climáticos indican que el umbral de 450 ppm de CO₂ probablemente será excedido en un futuro no lejano. Esto implica una mayor confianza en el período post-2050 en el que se prevé realizar la implantación de tecnologías que permitan obtener emisiones netas negativas, como serían las de las plantas basadas en el uso de biomasa con sistemas acoplados de CAC con la finalidad de ayudar a recuperar el balance de CO₂. Sin embargo, el escalado de este tipo de tecnologías se enfrenta a cuestiones clave como la disponibilidad de biomasa, así como indiscutibles mejoras en los rendimientos energéticos y de proceso. Por lo tanto, las tecnologías CAC deben ser una prioridad importante a corto plazo para la mitigación de las emisiones de CO₂ a escala global. De esta forma, las previsiones indican que las tecnologías CAC contribuirán a llevar una reducción de en torno al 12% de las emisiones de GEI (correspondiente a 94 Gt hasta el año 2050), frente al 32% que supondrán las energías renovables y el 38% correspondiente a la mejora de la eficiencia energética en los procesos productivos [10].

1.2.2. Transporte de CO₂

Una vez la corriente de CO₂ ha sido separada mediante alguna de las tecnologías anteriores, ésta se somete a una etapa de acondicionamiento para reducir el contenido de incondensables (N₂, H₂, O₂ y CH₄) por debajo del 5%vol [11]. Es importante eliminar el H₂O para evitar problemas de corrosión en tuberías de transporte así como la formación de hidratos que podrían causar taponamientos o gotas de agua que podrían dañar los equipos de compresión. Por otra parte, es necesario limitar el contenido de H₂S en la corriente ya que si se produjera una fuga durante el transporte podría resultar peligrosa. Además, de cara a realizar un almacenamiento seguro es necesario conocer en profundidad las características del yacimiento ya que, en el caso de yacimientos de petróleo o gas será necesario minimizar el contenido de O₂ en la corriente a almacenar para evitar la posible oxidación de los combustibles y por otro lado, si el CO₂ se emplea para procesos de extracción mejorada de petróleo será necesario reducir el contenido en N₂ para no alterar las características del producto.

Una vez la composición de la corriente concentrada de CO₂ se encuentra dentro de los límites establecidos, se comprime hasta 80 bar para aumentar su densidad y así facilitar su posterior transporte hasta el lugar de almacenamiento [11]. Dentro de las opciones de transporte

disponibles se engloban los gaseoductos marítimos y terrestres (opción más empleada), buques, ferrocarriles y camiones cisterna.

1.2.3. Almacenamiento de CO₂

El último paso en las tecnologías CAC radica en el almacenamiento permanente del CO₂ en depósitos geológicos profundos. En la figura 1.11 se pueden distinguir los diferentes tipos de depósitos geológicos aptos como almacén permanente de CO₂: yacimientos agotados de hidrocarburos (tanto de petróleo como de gas natural), minas o yacimientos de carbón inexplorables, acuíferos salinos terrestres y/o marinos. La opción más usual es el almacenamiento en formaciones geológicas profundas, para lo que se necesitan yacimientos a más de 800 metros de profundidad dónde el CO₂ se encuentre en estado supercrítico manteniendo la viscosidad propia de un gas pero con una densidad típica de un líquido. De esta forma el volumen que ocupa 1 tonelada de CO₂ se reduce en 400 veces con respecto a la superficie [6].

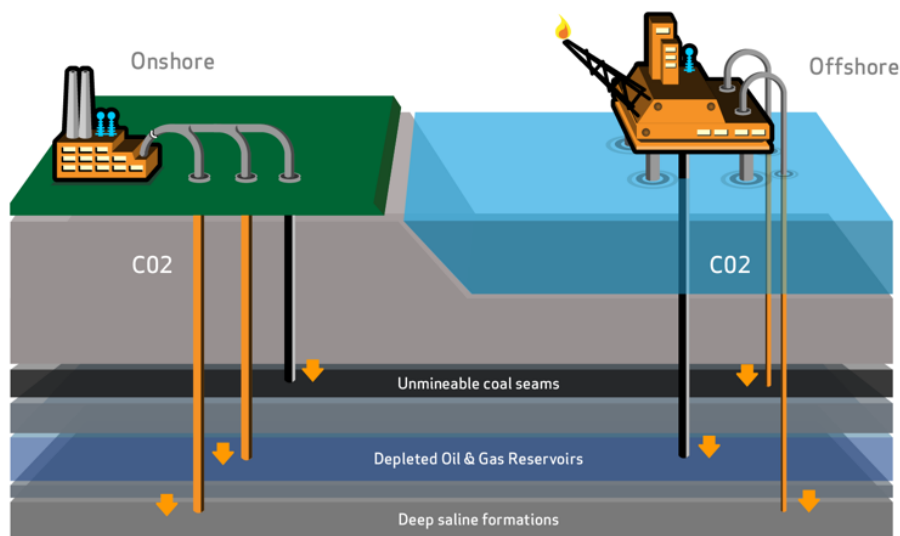


Figura 1.11. Tipos de depósitos geológicos aptos como almacén permanente de CO₂. Fuente: World Coal Association ⁵.

En la actualidad existen 150 emplazamientos de almacenamiento de CO₂, utilizados para extracción mejorada de petróleo o como almacenamiento.

⁵ <https://www.worldcoal.org/reducing-co2-emissions/carbon-capture-use-storage/> (visitado en marzo de 2018). Fuente: World Coal Association.

En el caso del almacenamiento de CO₂ en yacimientos agotados de petróleo o gas natural, ésta se presenta como una de las opciones con mayor potencial ya que durante miles de años han albergado gas y petróleo de forma segura, además de que los costes se verían reducidos. En el caso del almacenamiento de CO₂ en yacimientos para extracción mejorada de petróleo, el beneficio es mayor. Desde los años 1980 esta tecnología ha sido demostrada a escala industrial en Estados Unidos ⁶.

Para la opción de los yacimientos de gas natural el rendimiento obtenido de recuperación adicional de gas natural por inyección de CO₂ no resultaría significativo, al encontrarse la mayoría de estos yacimientos prácticamente explotados. Además, este tipo de yacimientos, no se encuentran comúnmente próximos a los focos de emisión [6] y tienen una escasa distribución geográfica.

La tecnología de inyección de CO₂ en minas o yacimientos de carbón inexplorables se encuentra actualmente en fase de investigación, y consistiría en la recuperación de parte del CH₄ adsorbido en el carbón mediante inyección de CO₂.

En lo que se refiere a los acuíferos salinos, estos son depósitos geológicos formados por roca porosa ocupada por agua salada y una capa de roca impermeable en la parte superior que evita la salida del agua hacia la superficie. Este tipo de depósitos resultan muy abundantes y presentan la mayor capacidad de almacenamiento, sin embargo su aunque su geología y distribución es menos conocida [12].

En las últimas décadas se han puesto en marcha diferentes proyectos a escala comercial y piloto en acuíferos salinos ⁷. El más antiguo es el proyecto Sleipner (1996) situado en el mar del norte en una planta de extracción y refinamiento de gas natural y que almacena 1 Mt de CO₂ al año. En el año 2008 comenzó a operar el proyecto Snøhvit (Mar de Barents) inyectando CO₂ en una formación salina de roca porosa, mediante el que se consiguieron inyectar en torno a 3 Mt de CO₂ en el año 2016. Otro proyecto significativo a mencionar es el Illinois (Estados Unidos) instalado en 2017 y que se prevé capaz de inyectar 1 Mt de CO₂ al año.

⁶ <https://www.globalccsinstitute.com/publications/bridging-commercial-gap-carbon-capture-and-storage/> (visitado en marzo de 2018). Fuente: Global CCS Institute.

⁷ <https://www.globalccsinstitute.com/> (visitado en marzo de 2018). Fuente: Global CCS Institute.

1.3. PRODUCCIÓN DE H₂

El H₂ proporciona en su combustión una mayor energía que el resto de los combustibles fósiles (120 MJ/kg en contraste con los 44,6 MJ/kg que genera el petróleo). Al tratarse del elemento químico más ligero, su almacenamiento resulta complicado por lo que la mayor parte del H₂ producido se consume en el lugar de origen.

El H₂ es una materia prima esencial utilizada en industrias químicas y refinerías para la producción de productos químicos como amoníaco, metanol y combustibles. También puede emplearse este elemento como una fuente de energía limpia para reemplazar a los combustibles convencionales utilizados en procesos de generación de electricidad. En menor medida, el H₂ se emplea también en las industrias metalúrgica, farmacéutica, alimentaria y electrónica, así como combustible para cohetes, motores de combustión interna y hornos industriales de alta temperatura. Es importante señalar que en los últimos años, la aplicación de H₂ en pilas de combustible y turbinas de gas ha adquirido también importancia. En la figura 1.12 se muestran los porcentajes de aplicación del H₂ a escala mundial en la actualidad [13].

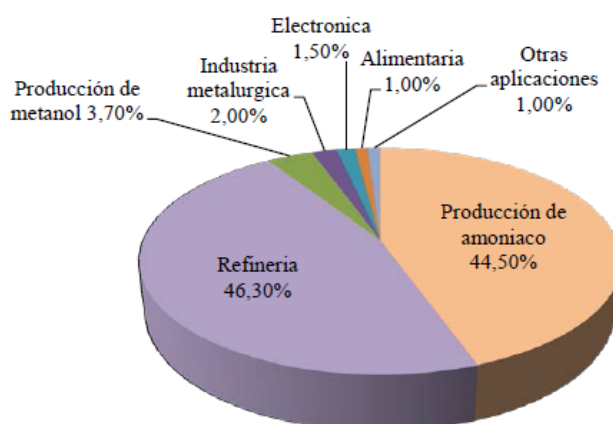


Figura 1.12. Aplicaciones del H₂ a escala mundial en la actualidad [13].

A pesar de que el uso del H₂ no es sólo importante como materia prima, sino que se considera que el H₂ es un importante vector energético de cara a un desarrollo global sostenible [14], la evolución hacia la economía del H₂ se presenta como un reto importante debido a la modificación del actual sistema energético [15]. Es importante señalar que el H₂ no puede ser extraído de forma directa de la naturaleza y su producción necesita de materias primas como combustibles fósiles, biomasa o agua por lo que, el vector energético se considerará “limpio” dependiendo de su forma de producción.

Como se puede apreciar en la figura 1.13, en la actualidad en torno al 96% de la producción mundial de H_2 proviene de combustibles fósiles en general, y principalmente de gas natural en particular [14, 15]. Nuevos procesos de producción de H_2 han emergido en las últimas décadas basados en energía nuclear como la electrólisis o termólisis del agua, las fuentes de energía renovables, fuentes biológicas como micro algas o cianobacterias y combustibles fósiles (Reformado de gas natural con vapor (conocido como Steam Methane Reforming, SMR en sus siglas en inglés), oxidación parcial (POX), reformado autotérmico (ATR), una combinación de los dos procesos anteriores en el que el balance de calor resultaría neutro, o la gasificación con vapor con aporte de calor.

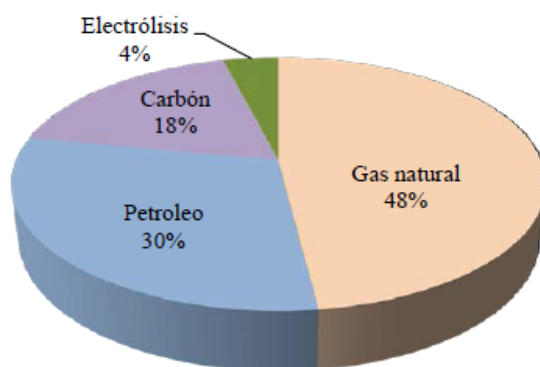


Figura 1.13. Principales fuentes de producción de H_2 [13].

El proceso SMR es hoy en día el proceso más utilizado para producción de H_2 a escala industrial pues a pesar de que se han investigado y desarrollado otras tecnologías, el proceso de reformado con vapor es necesario a corto y medio plazo ya que además presenta el menor coste tecnológico [16, 17]. A largo plazo, se prevé también la utilización de esta tecnología aunque combinada con otras fuentes alternativas.

Por otro lado, la previsión de costes de producción de las diferentes tecnologías depende en gran parte del coste de la materia prima, y el gas natural no presenta actualmente un coste elevado. Por lo que, teniendo en cuenta los estudios realizados sobre las reservas de gas natural existentes en el planeta, que considera que éstas serán suficientes durante el transcurso de las próximas décadas, el reformado de metano con vapor se prevé que sea la tecnología dominante en la producción de H_2 [14] debido en gran parte a su menor coste tecnológico (ver figura 1.14).

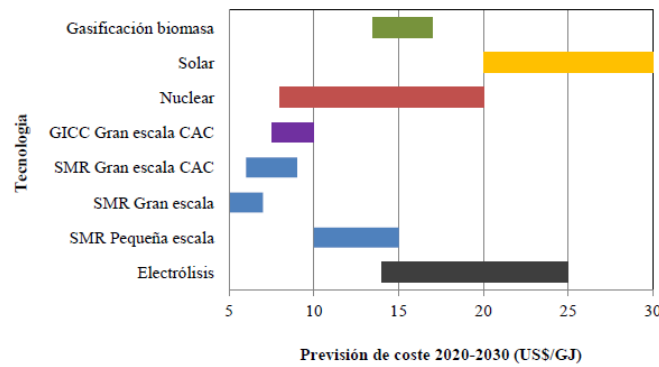
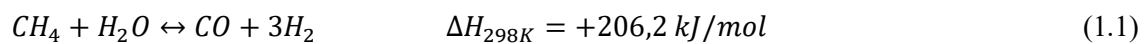


Figura 1.14. Tecnologías de producción de H₂ previstas a medio y largo plazo [17].

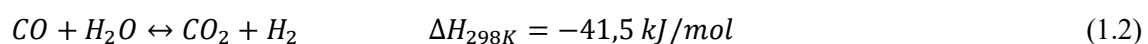
1.3.1. Proceso de Reformado de CH₄ con vapor

El reformado de metano con vapor (SMR), es la tecnología más ampliamente utilizada para producir H₂ a escala comercial, con una producción cercana al 50% del H₂ mundial [3, 18]. Las plantas industriales modernas de producción de H₂ vía SMR se basan en un proceso escalonado en el cual a continuación del reactor de reformado se instala un reactor de desplazamiento que opera a alta temperatura (conocido como High Temperature Shift, HTS en sus siglas en inglés) que permite maximizar la conversión de CO y la producción de H₂ [19, 20]. Finalmente, el proceso emplea una unidad de adsorción PSA (Pressure Swing Adsorption) para alcanzar purzas superiores al 99% [21, 22]. El proceso tiene lugar bajo unas condiciones relativamente moderadas de presión y temperatura [22, 23]. En una primera etapa, tiene lugar el reformado propiamente dicho en presencia de un catalizador (reacción 1.1):



Esta reacción tiene lugar a alta temperatura (800 – 900 °C) y a una presión de entre 15 – 30 bares. Dada la elevada endotermicidad de esta reacción, se requiere un aporte energético elevado en esta etapa.

El gas producido en la primera etapa se enfría y entonces tiene lugar la reacción exotérmica de desplazamiento entre el H₂O y el CO para formar H₂ (o reacción Water Gas Shift, WGS en sus siglas en inglés):



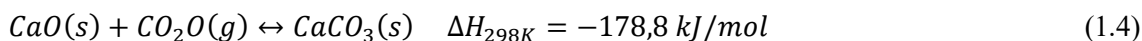
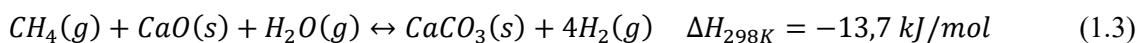
Esta reacción tiene lugar en pequeña proporción en el reactor de reformado sin embargo, para maximizar la conversión de CO, la reacción de desplazamiento opera principalmente en dos

reactores adiabáticos Shift (uno que opera a alta temperatura ó HT-WGS (en torno a 400 °C) y otro que opera a baja temperatura ó LT-WGS (en torno a 200 °C) [6, 22, 23]. La elección de un ratio S/C adecuado es fundamental de cara a la operación del proceso ya que, ratios elevados favorecen la formación de H_2 y disminuyen la tendencia a la desactivación del catalizador causada por deposición de carbono sin embargo, implican una mayor penalización energética y un incremento en el coste del proceso. Los ratios S/C típicamente utilizados en procesos SMR varían entre 2,5 y 5 [22, 24]. Sin embargo, esta tecnología es responsable de una cantidad significativa de emisiones de CO_2 (8,9 – 9,1 kg CO_2 /kg H_2 producido) [3].

En la actualidad, la demanda de H_2 que requieren las industrias químicas y energéticas se está viendo incrementado progresivamente [7]. Este hecho, unido al incremento de la concentración de CO_2 en la atmósfera producido principalmente durante la combustión de combustibles fósiles, ha hecho que sea necesario desarrollar nuevas tecnologías de captura de CO_2 aplicables a grandes plantas de producción de energía e industriales para cumplir con las estrictas regulaciones medioambientales que se prevé que se implementen en un futuro cercano [6, 7].

1.3.2. Proceso de Reformado mejorado de CH_4

En este punto, la producción de H_2 combinada con la captura y almacenamiento de CO_2 permanente se presenta como una de las rutas potenciales para descarbonizar el sector energético e industrial. A pesar de que existen rutas establecidas para capturar el CO_2 en una corriente concentrada adecuada para el almacenamiento geológico, es necesario el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan reducir el costo de captura de CO_2 . En este contexto, surge el proceso de producción de H_2 vía reformado mejorado de metano (conocido como Sorption Enhanced Methane Reforming, SER en sus siglas en inglés) que combina un catalizador de reformado con un sorbente de CO_2 (normalmente CaO) que permite eliminar el CO_2 de la corriente de gas tan pronto como éste es formado [25]. La ecuación 1.3 muestra la reacción global del proceso SER utilizando CH_4 como combustible y CaO como sorbente. De acuerdo con el principio de Le Chatelier, La presencia del sorbente de CO_2 desplaza el equilibrio hacia la derecha alcanzando prácticamente la conversión completa de CH_4 y CO (vía WGS) lo que conduce a un mayor rendimiento de hidrógeno, en torno al 96% [22], en condiciones relativamente suaves de presión y temperatura. Además, la reacción global (ver reacción 1.3) es ligeramente exotérmica ya que combina una reacción muy endotérmica (reformado de vapor, ver reacción 1.1) con dos reacciones exotérmicas (WGS (ecuación 1.2) y reacción de carbonatación (reacción 1.4).



En la figura 1.15 se muestra el equilibrio de carbonatación-calcinación que como puede observarse está sujeto a restricciones termodinámicas que limitan la conversión en función de la temperatura. A presión atmosférica, la temperatura óptima para la carbonatación de CaO se sitúa en el rango de 600 a 700 °C. Bajo esas condiciones, se alcanzarían concentraciones de CO₂ bajas en el gas de salida (entre el 0,5 y el 3,5% de CO₂) y cinéticas de reacción de carbonatación rápidas. Por otro lado, la descomposición del CaCO₃ a presión atmosférica en una atmósfera concentrada de CO₂ tendría lugar a temperaturas de en torno a los 900 °C [26].

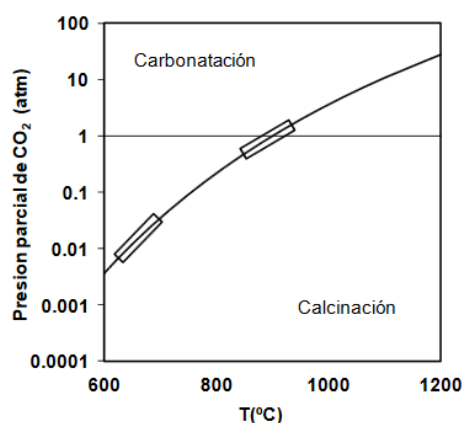


Figura 1.15. Curva que representa el equilibrio CaO/CaCO₃ [27].

Aunque los sólidos de CaO naturales se caracterizan por su bajo coste y amplia disponibilidad, la actividad de estos materiales disminuye rápidamente con los ciclos de carbonatación-calcinación debido a la pérdida de superficie de reacción de los mismos [28]. Así, la capacidad de captura de CO₂ por parte de partículas de CaO procedentes de caliza natural o dolomita han visto reducida su capacidad tras un número elevado de ciclos [29, 30], acelerándose este proceso en el caso de trabajar a temperaturas de calcinación por encima de los 950 °C [29, 31]. Por lo tanto, la temperatura de calcinación es uno de los parámetros fundamentales a controlar en todo proceso en el que se vean involucrados sólidos de CaO.

Para resolver el problema asociado a la pérdida de actividad del material de CaO con el número de ciclos se han propuesto diferentes opciones como la adicción de una etapa de hidratación tras la calcinación [32, 33] o la recarbonatación añadiendo una corriente de CO₂ a alta temperatura al material parcialmente carbonatado [34, 35]. Además, en los últimos años se han desarrollado

sorbentes sintéticos que permiten mantener capacidades de captura de CO_2 superiores al 30% con los ciclos [36-39].

En la figura 1.16 se muestra un esquema simplificado del proceso SER en la que se puede observar que la presencia del sorbente junto con el catalizador (típicamente basado en Ni) hace que la reacción de reformado, la WGS y la carbonatación tengan lugar en una sola etapa y obteniéndose concentraciones de H_2 en base seca de en torno al 96% vol. en función de la temperatura de operación, presión y ratio S/C empleados [22]. Es por tanto que el reformado mejorado de metano presenta ventajas sustanciales con respecto al reformado convencional. Una de ellas, es la alta conversión de CH_4 (>80%) operando entre $650 - 700^\circ$, una temperatura significativamente menor a la empleada en el reformado convencional que se sitúa en torno a $850 - 950^\circ\text{C}$. Por otra parte, el proceso SER elimina la necesidad de utilizar dos reactores adicionales (uno de baja temperatura y otro de alta temperatura) para realizar la reacción WGS, lo que implica la reducción en costes de equipo así como una mayor simplicidad en el proceso. Además, como se ha mencionado en párrafos anteriores, la entalpía global de la reacción del proceso SER (ecuación 1.3) es ligeramente exotérmica, lo que implica que no es necesario un aporte externo de energía para llevar a cabo la reacción de reformado.

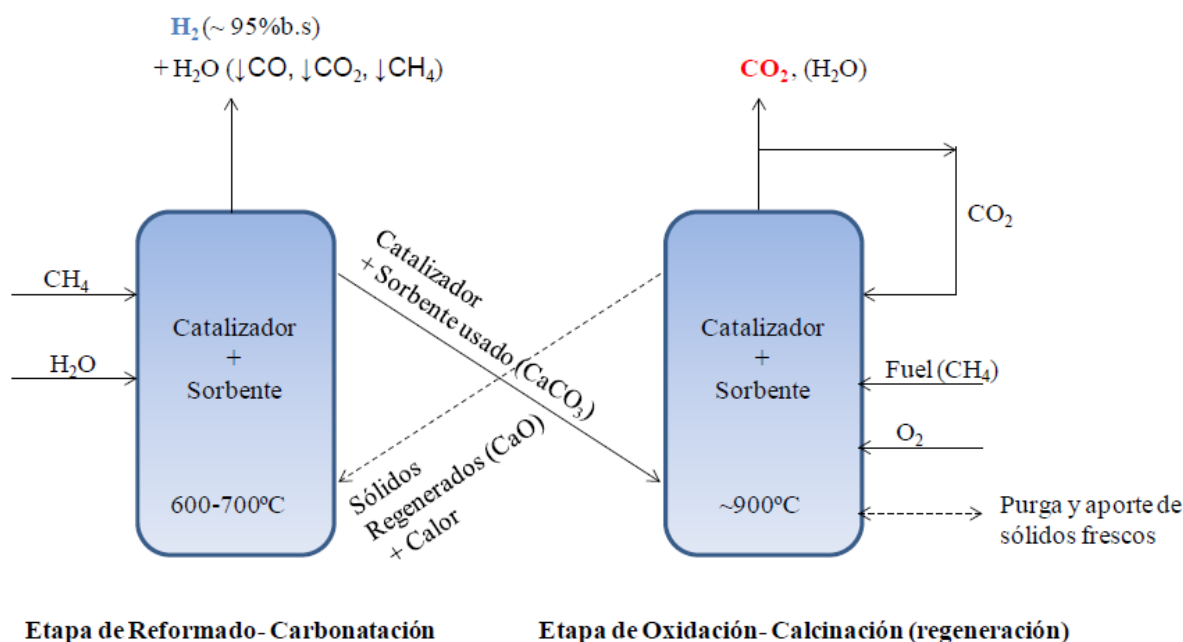


Figura 1.16. Esquema simplificado del proceso SER.

El proceso de reformado mejorado ha sido principalmente evaluado en reactores de lecho fijo [40-43] ya que mediante esta configuración es posible obtener H_2 a presión, que puede ser

empleado después con mayor facilidad en sistemas de generación de energía o procesos químicos. Sin embargo, este proceso se enfrenta a una limitación importante como es la regeneración del sorbente de CaO mediante calcinación del CaCO_3 . Esta es una reacción altamente endotérmica y por lo tanto es responsable de una penalización energética importante en el proceso. Por lo tanto, se necesita una fuente adicional de energía para alcanzar la temperatura de calcinación que define el equilibrio CaO- CaCO_3 [25]. Además, debido a que la etapa de calcinación ha de realizarse a presión atmosférica para evitar temperaturas de calcinación por encima de los 900 °C que puedan afectar a la estabilidad de materiales, se necesitan etapas intermedias de presurización y despresurización, que implicarían un aumento del número de reactores necesarios en el proceso [44].

En la literatura se ha propuesto también el uso de reactores de lecho fluidizados interconectados para llevar a cabo el proceso SER [43]. Sin embargo, aunque esta configuración presenta algunas ventajas como son el garantizar una mezcla adecuada entre los sólidos y por lo tanto, un mejor control de la temperatura mediante el aporte de sólidos frescos o retirada de materiales desactivados, tiene como limitación la operación a presiones cercanas a la atmosférica debido a la problemática que presenta el control de la circulación de sólidos a alta presión. Si bien la producción de H_2 se ve favorecida a baja presión de acuerdo con el equilibrio de reformado de CH_4 , los procesos industriales requieren la utilización de H_2 presurizado y el uso de lechos fluidizados interconectados implica el enfriamiento y la compresión de la corriente de H_2 producto con la consiguiente penalización energética en el proceso [43].

En este sentido, en bibliografía se han estudiado diferentes alternativas para reducir la penalización energética ocasionada por la regeneración del sorbente en el proceso SER [45-52]. Entre las diferentes opciones se encuentran: la adición en el calcinador una corriente de sólidos a alta temperatura procedentes de una cámara de combustión [52], la transferencia de calor indirectamente desde una pared metálica de un reactor a mayor temperatura [46], la alimentación de gases a alta temperatura procedentes de una pila de combustible [47], la utilización del calor sensible de óxidos metálicos que llegan al calcinador a temperaturas por encima de 1000 °C procedentes de la etapa de oxidación de un proceso de Chemical Looping Combustion [45, 50] o una de las más recientes, que propone emplear el calor generado durante la reducción exotérmica del CuO para realizar la calcinación simultánea del CaCO_3 [21, 25]. Es en esta última estrategia en la que se ha centrado el trabajo que se expone en esta Tesis, denominada como proceso de reformado Ca/Cu para producción de H_2 con captura in situ de CO_2 , y que se describe en mayor detalle en el siguiente apartado.

1.3.3. Proceso de reformado Ca/Cu

El proceso de producción de H_2 mediante ciclos de reformado Ca/Cu hace uso del lazo químico Cu/CuO para resolver el problema de la calcinación endotérmica del $CaCO_3$ y para generar una corriente concentrada de CO_2 adecuada para su purificación y posterior almacenamiento. Este proceso produce al mismo tiempo H_2 a presión a partir de reformado de CH_4 con vapor en presencia de un sorbente de CaO [21, 25]. El punto clave de esta nueva tecnología radica en el hecho de utilizar la reacción exotérmica del CuO, con una pequeña adicción de CH_4 u otro combustible, para aportar la energía necesaria durante la calcinación del $CaCO_3$. De esta forma, la corriente de gas salida del calcinador estará idealmente compuesta por CO_2 y H_2O , siendo éste último fácilmente separable por condensación. El concepto del proceso Ca/Cu está actualmente bajo investigación y ha sido patentado por el CSIC [21]. Cabe esperar que mediante este método la eficiencia energética sea elevada ya que el acoplamiento entre las reacciones endotérmica (calcinación) y exotérmica (reducción del CuO) se produce en un mismo lecho por transferencia directa del calor de las partículas de Cu a las del $CaCO_3$, sin necesidad de etapas intermedias.

Dado que el proceso de reformado Ca/Cu para producción de H_2 requiere la obtención de una corriente de H_2 producto a presión, el proceso se ha pensado para su desarrollo en reactores de lecho fijo. El esquema básico del proceso de reformado Ca-Cu se basa en una secuencia de tres etapas principales de reacción que se desarrollan en reactores de lecho fijo operando en paralelo (ver figura 1.17) donde la temperatura y la presión en cada reactor se acomodan dependiendo de la etapa del proceso.

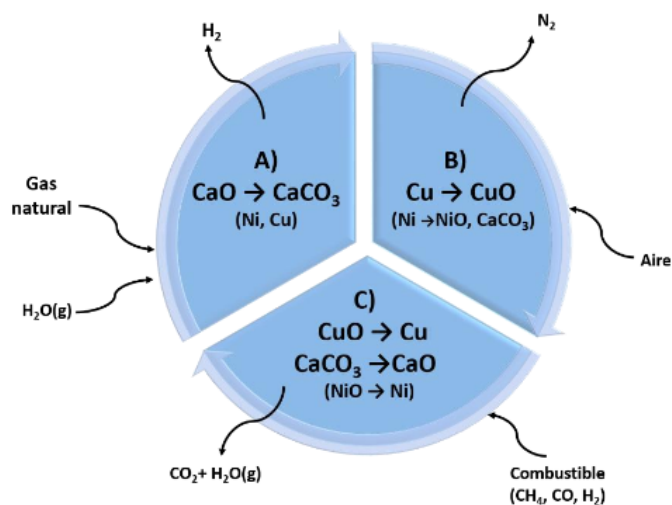
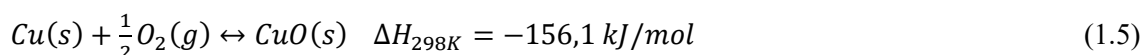


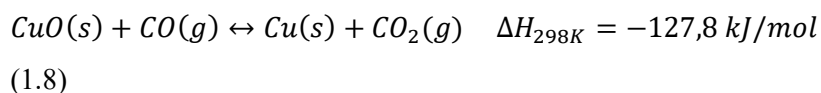
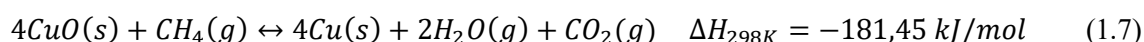
Figura 1.17. Esquema general del proceso de reformado Ca-Cu [21, 25].

En la primera etapa del proceso o **etapa A**, tiene lugar la producción de una corriente rica en H_2 (>90% vol. en base seca) a través del proceso SER (ver reacción 3) cuando se alimenta gas natural y vapor al reactor en presencia de un catalizador de reformado, un sorbente de CaO y el material de Cu, que actúa como inerte en esta etapa. Estudios preliminares sobre el proceso de reformado Ca/Cu que aparecen publicados en bibliografía han indicado que las condiciones de temperatura adecuadas durante esta etapa deben situarse entre 600 – 700 °C, ratios molares vapor – metano (S/C) entre 2,5 y 5, y presiones de operación entre 10 y 35 bar [25, 53].

En la segunda etapa del proceso o **etapa B**, el material de Cu es oxidado empleando una corriente de O_2 diluida a alta presión. Debido a la exotermicidad de la reacción de oxidación (ver reacción 1.5) es importante controlar la temperatura máxima alcanzada en el interior del reactor durante el transcurso de esta etapa, limitando la temperatura y la concentración de O_2 en la corriente de gases de entrada, con el objetivo de evitar la descomposición del $CaCO_3$ formado en la etapa A así como posibles problemas de aglomeración del material de Cu [54].



La última etapa del proceso o **etapa C** consiste en la calcinación del $CaCO_3$ formado durante la etapa SER a presión atmosférica mediante la energía que proporciona la reducción simultánea del CuO presente en el lecho con un gas conteniendo CH_4 , H_2 , CO o mezclas entre ambos, mediante las reacciones que se muestran a continuación:



Es necesario seleccionar un ratio adecuado CuO/ $CaCO_3$ para asegurar que el calor liberado durante la reducción del CuO sea suficiente para llevar a cabo la calcinación del $CaCO_3$ [55-57], no sobrepasando los 900 °C [55].

1.3.1.1. Estado del arte de los procesos de reformado Ca/Cu

En un primer estudio realizado para el proceso Ca-Cu se plantearon los balances de materia y energía básicos, así como las condiciones de operación en cada una de las etapas [21] y posteriormente se desarrolló un diseño conceptual del proceso en el que se detallaron las composiciones de materiales requeridas en el proceso y las condiciones de operación de forma más detallada para un sistema de reactores operando en paralelo [25].

Como se ha mencionado con anterioridad el proceso Ca/Cu requiere tres materiales funcionales, un sorbente de CaO, que sea capaz de carbonatarse y calcinarse manteniendo la capacidad de captura de CO₂, un material basado en CuO, que se oxide y reduzca mostrando una capacidad de transporte de O₂ elevada y un catalizador de reformado con una actividad catalítica suficiente a lo largo de muchos ciclos. Con respecto al catalizador de reformado, en los trabajos llevados a cabo por Fernández et al. [25, 53, 58] en principio se ha propuesto el uso de un catalizador comercial. Respecto al ratio Cu/Ca, como se ha descrito en párrafos anteriores, viene determinado por los requerimientos durante la etapa de calcinación [21] y con el objetivo de reducir el choque térmico ocasionado por las fracciones inertes que constituyen los materiales, es necesario maximizar la fase activa tanto en los materiales de CaO como de CuO [21, 25]. Además, en los últimos años algunos trabajos se han orientado hacia el desarrollo de materiales compuestos que contienen CaO y CuO [59-65]. En este caso, los resultados han indicado que el progreso de la reacción de carbonatación en el material combinado puede influir negativamente la cinética de la reacción de oxidación de Cu [65]. En la mayor parte de estos estudios los materiales mostraron una buena reactividad para el CuO, pero se observó una pérdida en la capacidad de captura de CO₂ con los ciclos. Además, la estabilidad mecánica de estos materiales también se vió afectada con el avance de los ciclos [60]. En general, estos materiales son todavía inmaduros con respecto a los materiales sintetizados de forma individual, y aún se necesita investigación a cerca de los mismos.

En los últimos años se ha avanzado bastante en el desarrollo de materiales de alto rendimiento con aplicación directa en el proceso Ca/Cu, ya que sus características no están muy lejos de las de los materiales funcionales requeridos en procesos como el CLC y los procesos convencionales SER. Así, en lo que se refiere a sorbentes, se han obtenido materiales a base de CaO con capacidad de absorción de CO₂ estable, y hasta un 30% de CaO activo en peso, a través de diferentes rutas de síntesis [36, 38, 39, 66].

Centrándonos exclusivamente en los materiales basados en CuO, ya que una parte significativa de la Tesis se ha centrado en el desarrollo de este tipo de materiales, es necesario mencionar que se han publicado resultados por diferentes autores que han probado materiales de CuO en procesos de Chemical Looping Combustion (CLC) [67-76], en procesos de Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU) [77-80], en procesos de Chemical Looping Reforming [81, 82], y en procesos Ca-Cu [59, 60, 83]. En general, en los últimos años la mayor parte del trabajo realizado con materiales de Cu se ha centrado en los procesos CLC. Esta tecnología se ha validado para un número de unidades diferentes (desde 0,2 a 120 kW de potencia) con más de 4000 horas de operación utilizando diferentes transportadores de oxígeno [84]. En este sentido, en un trabajo publicado por Adánez et al. [9] se recoge una gran variedad de transportadores de oxígeno basados en Cu desarrollados para aplicaciones CLC y sintetizados mediante diferentes rutas de síntesis como la impregnación, la extrusión, el secado por aspersión (spray-drying), la granulación por congelación, la co-precipitación o la mezcla mecánica. En la mayoría de los casos en los que se han desarrollado materiales basados en CuO, éstos han sido soportados sobre Al_2O_3 [9, 67, 80, 85-90] sin embargo, en algunos casos el CuO reaccionó con el Al_2O_3 para formar CuAl_2O_4 . Aunque en principio, esta especie puede ser completamente reducible, se debe analizar el comportamiento del material en cada caso. Principalmente para evitar la formación de especies intermedias, se han reportado en la literatura otros materiales de soporte alternativos como MgAl_2O_4 [79, 81, 85], ZrO_2 [9, 91], CeO_2 [92, 93], TiO_2 [9], SiO_2 [9, 81, 82] y óxidos metálicos combinados como $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ [94]. En general estos materiales han sido sintetizados en forma de polvo sin embargo, el proceso Ca-Cu requiere el uso de materiales en forma de pellet dada su necesidad de operar en reactores de lecho fijo. Por lo tanto, el desarrollo de materiales altamente estables basados en CuO en forma de pellet que pueden adaptarse con éxito a las reacciones de reducción y oxidación manteniendo su capacidad de transporte de oxígeno y su estabilidad mecánica en un número elevado de ciclos es otro de los puntos clave para alcanzar mayores rendimientos energéticos durante la etapa de calcinación en la operación en continuo del proceso de reformado Ca/Cu.

De cara a la operación del proceso desde el punto de vista industrial, [25, 95, 96] reportó la necesidad de añadir etapas intermedias de intercambio de calor para conseguir una gestión energética eficiente así como la conversión completa de los materiales. Posteriormente, se desarrollaron trabajos de simulación de las diferentes etapas involucradas en el proceso: etapa A o de producción de H_2 vía SER [53, 58], etapa B o de oxidación del material de Cu [54, 97] y etapa C de reducción de CuO/calcinación de CaCO_3 [55] para predecir con una mayor precisión los perfiles de concentración de gases y sólidos y de temperatura a esperar en cada una de las

etapas del proceso. Además dentro del proyecto europeo ASCENT⁸, en el que se ha participado durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral, también se desarrollaron esquemas avanzados para el proceso Ca/Cu [95, 98, 99].

El principal desafío al cual se afronta la tecnología SER para su desarrollo a gran escala es encontrar un esquema de proceso que permita realizar una transferencia de calor necesario para la calcinación del CaCO_3 de forma adecuada en atmósferas ricas en CO_2 . Además, es necesario llevar a cabo una estrategia adecuada para gestionar el calor en las diferentes reacciones involucradas para alcanzar la conversión completa de los materiales evitando la formación de puntos calientes en los reactores. A pesar de los avances logrados hasta la fecha, existen varios obstáculos en el camino hacia el escalado de la tecnología Ca-Cu así como de las tecnologías que se basan en la operación con condiciones alternantes en reactores de lecho fijo que operan a altas temperaturas. Uno de los obstáculos para el desarrollo de esta tecnología es la necesidad de válvulas que operen a alta temperatura [95]. En este sentido, se podrían emplear equipos de refrigeración por agua y/o materiales cerámicos especiales ya que éstos se han empleado en otros procesos industriales que también requieren operar bajo temperaturas y presiones exigentes [100]. Por otra parte, se deben considerar otros problemas como el posible deterioro de las propiedades mecánicas de los materiales en el interior del reactor si éstos se ven afectados por cambios drásticos de temperatura y/o frentes de reacción, y en todo caso se debe evitar la hidratación del CaO . Para esto último, la mejor opción es operar con ratios S/C relativamente bajos a presión [95]. Además, es necesario tener una estimación de los perfiles de temperatura a lo largo de las diferentes reacciones para evitar incrementos repentinos de temperatura y la formación de puntos calientes en el interior de los reactores. Este punto ha sido abordado en los trabajos de Fernández et al. Mediante la realización de un modelo pseudo-homogéneo de reactor [95].

En las últimas publicaciones sobre el proceso Ca-Cu, se ha propuesto un esquema de proceso con una configuración más compacta basada en tan sólo 5 reactores de lecho fijo [95], frente a los 15 reactores que se propusieron en un esquema del proceso realizado con anterioridad [96].

En la figura 1.18 se puede observar el esquema del proceso planteado actualmente consistente en 5 reactores de lecho fijo. En este sentido, en la **etapa A** del proceso o etapa SER, tienen lugar de forma simultánea las reacciones de reformado de vapor, WGS y carbonatación de acuerdo con la ecuación 1.3 mencionada con anterioridad. En esta etapa, la producción de H_2 vía reformado mejorado de metano se encuentra favorecida a bajas presiones debido al aumento del

⁸ <https://www.ascentproject.eu/>

número de moles de gas en la ecuación 1.3. Sin embargo, la necesidad de obtener una corriente de H_2 a presión para su uso eficiente en generación de energía o procesos industriales, implica que sea necesario operar a presión durante esta etapa. Temperaturas elevadas durante la etapa SER permitirían obtener conversiones de CH_4 algo superiores de acuerdo con el equilibrio SER [95], sin embargo la captura de CO_2 mediante la carbonatación del CaO resulta menos efectiva por encima de $750\text{ }^{\circ}C$ [27] y esto implicaría también una reducción en el rendimiento de H_2 producido. Por otra parte, Fernández et al. [95] Ha determinado que un ratio S/C elevado de 5 en la alimentación, incluso operando a 20 bares de presión, permitiría obtener rendimientos de en torno al 95% vol. de H_2 (base seca) aunque podrían tener lugar problemas de hidratación del sorbente. Pero, si la presión de operación se limita a 10 bares se podría obtener un rendimiento de H_2 del 93% vol. (base seca) operando con un ratio S/C significativamente menor de 3. Por lo tanto, la operación durante la etapa A con un ratio S/C de 3 a una presión de 10 bares y una temperatura entre $650 - 700\text{ }^{\circ}C$ parece ser la estrategia más adecuada de cara a evitar la hidratación del sorbente y obtener rendimientos de H_2 por encima del 90% vol. (en base seca). El gas producto de la etapa SER se enfriaría y alimentaría después a una unidad PSA para obtener una corriente purificada de H_2 . Parte de la corriente de gas de rechazo de esta unidad PSA, compuesto principalmente por CH_4 , CO y H_2 , podría ser recirculado para alimentar de nuevo la etapa A o también podría utilizarse como parte de la alimentación necesaria en la etapa C de reducción/calcinación.

En cuanto a la **etapa B** de oxidación del material de Cu , ésta también ha sido propuesta para realizar a presión para minimizar la calcinación del sorbente durante el desarrollo de esta etapa ([25]. La reacción de oxidación que tiene lugar en el reactor B es responsable de la liberación de una gran cantidad de energía (ver reacción 1.5) por lo que, se ha propuesto que parte de la corriente de salida de esta etapa alimente una turbina de gas para generar electricidad. De esta forma, para maximizar la eficiencia energética asociada a la expansión del gas en la turbina, la oxidación en la etapa B necesita llevarse a cabo bajo condiciones de presión y a la temperatura más elevada posible [25]. Pero, al mismo tiempo, esa temperatura debe ser controlada y no superar los $900\text{ }^{\circ}C$ de cara a evitar la formación de puntos calientes que podrían provocar la pérdida de la actividad del material de Cu , la calcinación parcial del $CaCO_3$ presente en el lecho y la pérdida de actividad del CaO [95]. Presiones de operación entre 10 y 20 bares se consideran óptimas para el desarrollo de esta etapa para minimizar la calcinación del sorbente y producir una corriente que se pueda posteriormente expandir en una turbina [95]. Para moderar los perfiles de temperatura generados en el reactor en esta etapa existen principalmente dos opciones: reducir la temperatura del gas de entrada a la etapa B y/o disminuir la concentración de O_2 en la alimentación. Así, en este esquema se propone reducir la cantidad de O_2 en la alimentación mediante la recirculación de parte del gas de salida de la etapa B (ver corriente 8

en figura 1.8). Operando en estas condiciones, el frente de oxidación de Cu (RF en figura 1.8, reactor B) avanzaría mucho más despacio que el frente de intercambio de calor (HF en figura 1.8, reactor B) [54]. Debido a esto, cuando el lecho se encuentre totalmente oxidado, la temperatura del lecho será demasiado baja para comenzar la etapa C por lo que, los autores han propuesto la adición de una etapa intermedia B' de intercambio de calor [95] para acomodar la temperatura a las necesidades de la etapa de reducción/calcinación.

En el caso de la **etapa C** de reducción/calcinación, como se ha comentado con anterioridad, se ha previsto que opere a presión atmosférica para promover la calcinación completa del sorbente a una temperatura de en torno a 900 °C. La composición del gas reductor de entrada a esta etapa afecta de forma significativa al ratio Cu/Ca requerido para lograr la conversión total de los sólidos sin la necesidad de un suministro de energía externa. Así, empleando CO como agente reductor el ratio CuO/CaCO₃ necesario sería de 1,3, empleando H₂ sería de 1,8, mientras que si se añade CH₄ puro el ratio sería 3,1. Sin embargo, este ratio podría reducirse a 2 [95] si se utilizara el gas rechazo procedente de la unidad PSA de purificación junto con el gas de síntesis generado en una etapa posterior SMR (etapa C') (ambos con alto contenido de H₂ y CO). Por otra parte, una vez convertidos los sólidos de la fase de reducción/calcinación, la mayor parte del lecho se encontrará a unos 900 °C, la cual es una temperatura muy elevada para comenzar de nuevo la etapa SER. De este modo, en bibliografía [25, 96] se ha propuesto la introducción de una etapa de pre-reformado a alta temperatura (SMR) adicional (denominada C' en la figura 1.8) que utilizaría el exceso de calor sensible en el lecho al final de la etapa C para generar un gas de síntesis rico en H₂ y CO que se emplearía como alimentación de la etapa C y también para reducir la temperatura del lecho tras la etapa C hasta los 650 °C requeridos en la etapa A de comienzo de un nuevo ciclo. Así, se ha propuesto utilizar un ratio S/C bajo en esta etapa C' (en torno a 1) para reducir la cantidad de CO₂ generada, presión atmosférica y una temperatura en torno a 800 °C.

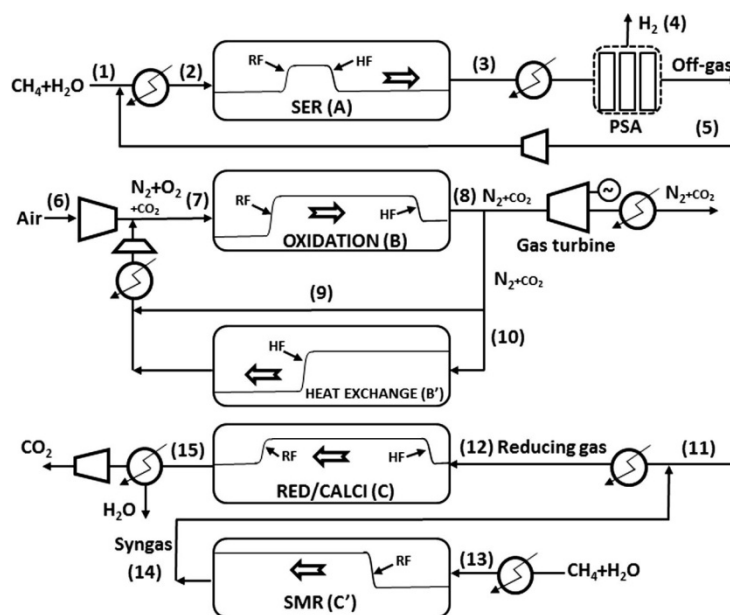


Figura 1.18. Esquema del proceso Ca-Cu con 5 reactores de lecho fijo para producción de H₂ (HF y RF son las siglas de heat exchange front y reaction front, respectivamente) [95].

Por otra parte, cabe destacar que a escala industrial, existen básicamente tres configuraciones posibles para el proceso Ca/Cu de producción de H₂:

- Producción combinada de H₂ y electricidad:

En este caso la corriente de H₂ consumido que se obtiene en la etapa A del proceso se somete a una etapa de purificación para eliminar impurezas (CH₄ sin convertir, H₂O, CO y CO₂) y obtener así una corriente de CO₂ puro a presión. Simultáneamente, el gas producto de la etapa B del proceso, a alta temperatura y presurizado, se aprovecharía para producción de electricidad mediante expansión en una turbina de gas. Además, la energía recuperada del enfriamiento de las corrientes a alta temperatura involucradas en el proceso, se aprovecharía para generar el vapor sobrecalentado a presión necesario en la etapa A del proceso.

- Producción exclusiva de electricidad:

En este otro caso, se utilizaría la corriente de H₂ obtenida en la etapa A del proceso como combustible de una cámara de gas de un ciclo combinado. En este caso, el aire comprimido alimentado a la etapa B provendría de una fracción de aire a la salida del compresor de la turbina de gas de un ciclo combinado, mientras que el vapor necesario en el proceso de producción de H₂ se extraería del ciclo de vapor de dicho ciclo combinado. Por lo tanto, para conseguir la integración energética sería necesario ajustar las condiciones de las distintas etapas del proceso Ca-Cu con las condiciones de operación de un ciclo combinado.

En este sentido, en lo que se refiere a la integración energética del proceso Ca/Cu a gran escala existen trabajos recientes publicados [96, 98, 102, 103] que demuestran que es posible obtener altas eficiencias de captura de CO₂ con penalizaciones energéticas moderadas en comparación con las tecnologías actuales existentes sin captura. En concreto, Martínez et al. [96] realizó la simulación del proceso Ca/Cu para la integración energética en una planta de producción de H₂ y obtuvo una eficiencia en la producción de H₂ del 77% con una eficacia de captura de CO₂ del 94% (valores que se sitúan por encima de los obtenidos en un proceso convencional de producción de H₂ vía SMR con absorción de aminas como tecnología de captura de CO₂).

- Integración del proceso Ca-Cu en plantas de producción de amoníaco:

Investigaciones recientes han mostrado la posibilidad de realizar la integración del proceso Ca-Cu en el proceso de producción de NH₃ de una planta convencional. En este sentido, el proceso Ca-Cu reemplazaría las secciones de producción de gas de síntesis y purificación de una planta convencional de producción de NH₃ lo que permitiría reducir el consumo específico de energía primaria presentando una eficiencia de captura de CO₂ elevada [101].

CAPÍTULO 2:

Objetivos y plan de trabajo

2.1. OBJETIVOS

El presente trabajo englobado en esta Tesis se ha desarrollado dentro del marco del proyecto del Plan Nacional titulado **“Producción de H₂ con Captura de CO₂ mediante nuevos ciclos de reformado Ca/Cu”** con código de proyecto **ENE 2012-37936-C02-01** financiado por el **Ministerio de Economía y Competitividad** mediante la ayuda **BES-2013-064616** y el **proyecto Europeo ASCENT**, **“Advanced solid cycles with efficient novel technologies”**, financiado por séptimo programa marco FP7 de la Unión Europea.

Como se ha mencionado en el capítulo de introducción, el proceso Ca-Cu es una de las tecnologías más prometedoras de captura de CO₂, integrando sistemas de Ca-looping y CLC para la producción de hidrógeno y/o la generación de energía. El esquema básico del proceso Ca/Cu consiste en una secuencia de tres pasos de reacción que se llevan a cabo adiabáticamente en reactores de lecho fijo que operan en paralelo. De esta manera, **el objetivo general de esta Tesis ha sido la validación experimental del proceso Ca-Cu de producción de H₂ en un reactor de lecho fijo a escala de laboratorio utilizando unos materiales funcionales seleccionados.**

La síntesis y caracterización de materiales así como la experimentación realizada en TGA, micro-reactor y reactor de lecho fijo ha sido desarrollada en las instalaciones experimentales pertenecientes al Grupo de Investigaciones Medioambientales en el Instituto de Carboquímica (CSIC). Cabe destacar que la experimentación realizada para el estudio de influencia de la presión durante la oxidación de materiales de Cu se realizó en las instalaciones del Chemical Process Intensification Group en la Technische Universiteit Eindhoven en Holanda.

A lo largo del desarrollo de esta Tesis Doctoral se establecieron **objetivos específicos**:

- **Desarrollar materiales con alto contenido en CuO y elevada estabilidad química tras un gran número de ciclos de oxidación-reducción.**
- **Estudiar la cinética de las reacciones de oxidación y reducción de los materiales de Cu seleccionados y seleccionar el modelo de reacción más adecuado.**
- **Evaluar el efecto de la presión total de operación durante la reacción de oxidación de materiales de Cu.**

- **Determinar la estabilidad química de un material novedoso conteniendo CaO y CuO en la misma partícula así como la caracterización completa del mismo.**
- **Evaluar la cinética de oxidación y reducción del material mixto, y estudiar la posibilidad de aplicar el mismo modelo de reacción utilizado para predecir la conversión de materiales de Cu.**
- **Determinar las condiciones adecuadas de operación de la etapa de producción de H₂ vía SER en lecho fijo para un lecho constituido por material a base de CaO y un catalizador de reformado.**
- **Realizar ciclos consecutivos de las tres etapas principales de reacción que intervienen en el proceso de Ca-Cu para un lecho formado por el material de Cu y el sorbente seleccionados y el catalizador de reformado.**
- **Realizar ciclos consecutivos de las tres etapas principales de reacción que intervienen en el proceso de Ca-Cu para un lecho constituido por material mixto y catalizador de reformado.**

2.2. ESQUEMA DEL TRABAJO REALIZADO

De forma global, esta Tesis se ha dividido en 7 capítulos. Los capítulos 1, 2 y 3 están relacionados con la información sobre el proceso, los objetivos del trabajo y las configuraciones experimentales utilizadas durante el desarrollo de los diferentes experimentos, respectivamente. Por otra parte, en los capítulos 4, 5 y 6 se han presentado los resultados obtenidos durante el desarrollo de las diferentes campañas experimentales. Finalmente, las conclusiones obtenidas durante el desarrollo de este trabajo se han detallado en el Capítulo 7.

En este sentido, parte del trabajo llevado a cabo durante el desarrollo de esta Tesis ha sido reportado en varios artículos científicos, algunos de los cuales ya han sido publicados y otros se encuentran pendientes de publicación. Los documentos se detallan a continuación:

I - L. Díez-Martín, G. Grasa, R. Murillo, A. Scullard, G. Williams. **Development of Suitable CuO-Based Materials Supported on Al₂O₃, MgAl₂O₄, and ZrO₂ for Ca/Cu H₂ Production Process.** Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57, 2890 – 2904.

II – L. Díez-Martín, G. Grasa, R. Murillo, M. Martini, F. Gallucci, M. van Sint Annaland. **Determination of the oxidation kinetics of high loaded CuO-based materials under suitable conditions for the Ca/Cu H₂ production process.** Fuel, 2018, 219, 76 – 87.

III – G. Grasa, M.V. Navarro, J.M. López, L. Díez-Martín, J.R. Fernández, R. Murillo. **Validation of the H₂ production step via SER under relevant conditions for the Ca/Cu reforming process practical application.** Chemical Engineering Journal, 2017, 324, 266 – 278.

IV – L. Díez-Martín, I. Martínez, G. Grasa, R. Murillo. **Reduction kinetics of high loaded CuO-based materials suitable for the Ca/Cu looping process.** Fuel. Accepted 10/05/2018. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.05.054.

V - L. Díez-Martín, J.M. López, I. Martínez, G. Grasa, R. Murillo, J.R. Fernández. **Complete Ca/Cu cycle in a lab-scale fixed bed reactor.** Submitted to Chemical Engineering Journal.

VI - L. Díez-Martín, G. Grasa, R. Murillo, L. di Felice, J. Meyer, S. Aranda. **Evaluation of the behavior of a Ca-Cu composite under successive carbonation/oxidation/calcinations-reduction cycles.** Submitted to Industrial & Engineering Chemistry Research.

VII – L. Díez-Martín, J.M. López, G. Grasa, R. Murillo, L. di Felice, J. Meyer, S. Aranda. **Complete Ca/Cu cycle in a lab-scale fixed bed reactor using a promising Ca-Cu composite material.** In preparation.

Los diferentes papers publicados pueden encontrarse en la parte final de Anexos de este documento.

Así, los resultados presentados en el **Capítulo 4**, que se ha centrado en la selección de materiales adecuados para el proceso de Ca-Cu, han sido incluidos en la **Publicación I** relacionada con el desarrollo de materiales adecuados a base de CuO para operar el proceso de looping de Ca/Cu y en la **Publicación VI** en la que se ha evaluado a lo largo de los ciclos la estabilidad química del material mixto Ca-Cu en términos de capacidad de captura de CO₂ y capacidad de transporte de oxígeno (OTC). Como se puede apreciar en la **Publicación I**, en la

que se han reportado materiales óptimos a base de CuO para operar el proceso Ca/Cu, se preparó una amplia gama de materiales basados en CuO con contenidos de Cu entre el 48 y el 75% de peso, sobre Al_2O_3 , MgAl_2O_4 y ZrO_2 respectivamente, y siguiendo diferentes rutas de síntesis. Las muestras frescas y usadas de los diferentes materiales fueron caracterizadas utilizando diferentes técnicas de análisis y la estabilidad química de los materiales basados en CuO fue estudiada mediante la realización de ciclos de oxidación - reducción en un analizador termogravimétrico (TGA) bajo condiciones adecuadas para el proceso. Como el proceso Ca/Cu está destinado a ser operado en reactores de lecho fijo, los mejores candidatos en forma de polvo fueron después peletizados y su estabilidad fue nuevamente evaluada en el TGA. Por otra parte, en la **Publicación VI** se informará sobre la evaluación de la estabilidad química del material mixto Ca-Cu con un 53 % de CuO/ 22 % de CaO/ 25 % de CaO/ 25 % de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ sintetizado por IFE (Institute for Energy Technology, Norway) mediante un método hidrotermal. La estabilidad química de muestras frescas y usadas de este material fueron estudiadas en un analizador termogravimétrico (TGA) bajo múltiples ciclos de carbonatación, oxidación, calcinación/reducción.

En cuanto al sorbente, el material que se decidió incorporar al proceso fue también sintetizado en paralelo por el grupo de Investigaciones Medioambientales del ICB. El material contiene un 90% de CaO sobre $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ y fue preparado mediante un procedimiento de mezcla mecánica seguido de aglomeración. Aunque el desarrollo de este material se incluyó en uno de los hitos del Proyecto ASCENT, el desarrollo de sorbentes basados en CaO no es una tarea incluida en esta Tesis y por lo tanto sólo se ha detallado la información sobre el sorbente finalmente seleccionado para el proceso. Por otra parte, el catalizador seleccionado fue un catalizador comercial, típicamente utilizado en procesos de reformado convencional, suministrado por la empresa externa Johnson Matthey (HIFUEL®110) con un contenido de Ni entre un 16 y un 20% de peso sobre CaAl_2O_4 .

En cuanto a los resultados incluidos en el **Capítulo 5** éstos están relacionados con las reacciones de oxidación y reducción de los materiales seleccionados a base de CuO (Publicaciones II y IV, respectivamente) y las reacciones de oxidación y reducción del compuesto Ca-Cu (Publicación VI). Como se puede observar en primer lugar, se llevó a cabo una selección del modelo de reacción que fue aplicado para realizar el estudio de las reacciones de oxidación y reducción de materiales de Cu y del material mixto. En el caso de los materiales de Cu además se analizó el efecto de la presión durante la reacción de oxidación gracias a la **realización de una estancia de investigación de 3 meses de duración en la Technische Universiteit Eindhoven (TU/e)** en los Países Bajos bajo la dirección del Doctor Martin van Sint Annaland. Así, en la **Publicación II** se ha evaluado la reacción de oxidación de los materiales a base de CuO bajo condiciones atmosféricas y de presión. Los parámetros cinéticos que rigen la reacción

de oxidación fueron determinados para materiales en forma de polvo y pellet, y el efecto de la presión en los pellets de Cu fue analizado. Mientras, en la **Publicación IV** se ha evaluado la reacción de reducción de los materiales de CuO seleccionados nuevamente en forma de polvo y pellet y los parámetros cinéticos para las reacciones de reducción con H_2 , CO y CH_4 han sido calculados. También se analizaron en TGA diferentes mezclas de gases reductores que serían típicas en algunas de las etapas del proceso, y los datos experimentales se ajustaron mediante la aplicación de los parámetros cinéticos obtenidos durante la reacción de reducción de los materiales de CuO con los diferentes agentes reductores. Además, se ha realizado un análisis simplificado sobre el acoplamiento entre el calor liberado por la reducción del material de Cu y la demanda energética requerida para la calcinación del $CaCO_3$ que tendrán lugar en la etapa de calcinación/reducción (C) del proceso Ca-Cu.

Por otro lado, se determinaron los parámetros cinéticos durante las reacciones de oxidación y reducción (con H_2 , CO y CH_4) del material mixto mediante la aplicación del modelo seleccionado y los resultados se publicarán en la **Publicación VI**.

Por último, en el **Capítulo 6** se ha analizado la **operación de los diferentes etapas del proceso de Ca-Cu en un reactor de lecho fijo** para diferentes lechos de sólidos constituidos por los materiales seleccionados en el Capítulo 4 y se **validado la operación del ciclo completo Ca-Cu para un lecho constituido por los 3 materiales requeridos y otro formado por material mixto y catalizador.** De esta manera, la etapa A del proceso, relacionada con la producción de H_2 mediante SER, fue evaluada para una mezcla de sorbente-catalizador pudiéndose consultar los resultados obtenidos en la **Publicación III**. En concreto, se ha evaluado en lecho fijo el rendimiento conjunto del sorbente a base de CaO y de un catalizador comercial a base de Ni bajo condiciones relevantes para la etapa de SER teniendo en cuenta el efecto de la velocidad espacial de CH_4 , la presión de operación, el ratio másico sorbente/catalizador (Z) y el comportamiento de materiales que habían experimentado 200 ciclos de oxidación/reducción. Por otro lado, en las **Publicaciones V y VII**, respectivamente, se han recogido los resultados obtenidos en los ciclos consecutivos que contienen las tres principales etapas de reacción que intervienen en el proceso Ca-Cu de producción de H_2 para un lecho que contiene los tres materiales seleccionados (material Cu, sorbente y catalizador) y para un lecho formado por la mezcla compuesta por material mixto y catalizador.

Una vez determinadas las condiciones de operación de la mezcla sorbente-catalizador, el material a base de CuO ha sido incorporado al reactor y el comportamiento de los tres materiales ha sido probado bajo condiciones realistas para el proceso de Ca-Cu. Luego, en la **Publicación V** se han incorporado los resultados obtenidos en un reactor de lecho fijo en los ciclos consecutivos que contienen las tres etapas principales de reacción que intervienen en el proceso Ca-Cu de producción de H_2 para un lecho constituido que contiene los tres materiales

seleccionados. Por primera vez los tres materiales funcionales (absorbente a base de CaO, material a base de Cu y un catalizador de reformado comercial) han estado presentes en el reactor. Las condiciones de operación para las etapas del proceso han sido seleccionadas a partir de los experimentos previos realizados con la mezcla sorbente-catalizador, ya que se considera que estas condiciones son representativas para el escalado del proceso (en términos de presión, velocidades espaciales del gas y composición del gas). La evolución de la composición de gas producto con el tiempo, así como los perfiles de temperatura en el lecho se registraron durante las diferentes reacciones y número de ciclos.

Finalmente, en la **Publicación VII**, actualmente en preparación, se presentarán los resultados obtenidos para una mezcla formada por el material compuesto de Ca-Cu y el catalizador comercial en los ciclos consecutivos que contienen las tres etapas principales de reacción que intervienen en el proceso Ca-Cu de producción de H_2 en el reactor de lecho fijo. En este caso, los experimentos fueron realizados utilizando las condiciones de operación utilizadas en las pruebas realizadas para los 3 materiales que habían resultado previamente satisfactorias.

CAPÍTULO 3:

Síntesis de materiales y
metodología experimental

En el presente Capítulo se describen las rutas de síntesis de preparación de los materiales de cobre estudiados a lo largo de este trabajo así como las técnicas de caracterización empleadas para determinar las propiedades químicas, estructurales y texturales de los diferentes sólidos que se han empleado en las pruebas experimentales del proceso Ca-Cu de producción de H_2 .

La descripción de los equipos de proceso utilizados durante las diferentes campañas experimentales también se detalla en este Capítulo. Así, los equipos basados en análisis termogravimétrico (termobalanza a presión atmosférica y balanza de suspensión magnética para operar a presión) empleados para la determinación de estabilidad y cinéticas de oxidación y reducción de materiales de Cu y material mixto se describen junto con las rutinas de experimentación adaptadas en cada caso.

Por otra parte, en lo que respecta al comportamiento conjunto de materiales de cara a la validación experimental del proceso Ca/Cu se han detallado las características de cada una de las plantas de proceso utilizadas durante la experimentación: micro-reactor fijo y planta de reactor de lecho fijo. Debido a la disponibilidad reducida de material sometido a un número elevado de ciclos, en el micro-reactor se analizó el efecto de la velocidad espacial de CH_4 en materiales ciclados, el efecto del ratio sorbente/catalizador (Z) y el efecto de los ciclos redox en el comportamiento de los materiales. Por otra parte, en la planta con reactor de lecho fijo se llevaron a cabo diferentes pruebas para seleccionar las condiciones óptimas de operación en cada una de las etapas (efecto de adición de Cu, efecto de la velocidad espacial de CH_4 y presión total de operación en la etapa A, efecto de la temperatura en la etapa C) y la validación de los ciclos consecutivos Ca-Cu para las tres etapas del proceso. Para una mejor comprensión de los procedimientos utilizados en cada uno de los experimentos realizados, las rutinas de experimentación y condiciones de operación para cada uno de los experimentos llevados a cabo en el micro-reactor y en la planta de reactor de lecho fijo se detallan en el Capítulo 6 de la Tesis.

3.1. SÍNTESIS DE MATERIALES BASADOS EN Cu

En este trabajo han sido sintetizados un amplio rango de materiales basados en Cu con contenidos en metal activo entre 48.0 y 75.0 % en peso, soportados sobre Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$ y ZrO_2 , y preparados mediante diferentes rutas de síntesis. Como se ha mencionado con anterioridad, el rango de estudio de contenido en cobre en los materiales se ha seleccionado teniendo en cuenta los balances de masa y energía del proceso Ca/Cu que aparecen publicados en bibliografía [25], que sugieren que contenidos en Cu metálico entre 55 y 70% en el material serían adecuados para el proceso. Teniendo en cuenta el soporte inerte en el material, se

emplearon diferentes rutas de síntesis para preparar materiales sobre Al_2O_3 , MgAl_2O_4 y ZrO_2 . De este modo, en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) se prepararon materiales vía co-precipitación (COP) soportados sobre los tres soportes mencionados, mientras que la empresa Johnson Matthey PLC (JM) preparó todos sus materiales utilizando Al_2O_3 como soporte pero siguiendo diferentes rutas: co-precipitación, secado por pulverización o "spray-drying" (SD), deposición-precipitación (DP) y mezcla mecánica (MM). En la figura 3.1 se incluye un esquema del procedimiento seguido en cada una de las rutas de síntesis empleadas. En todos los casos, las rutas de síntesis tienen etapas comunes al final de las mismas de secado y calcinación. A continuación, se proporciona una descripción de cada una de ellas:

Co-precipitación (COP): mediante esta ruta de síntesis, se prepararon y mezclaron en la proporción deseada disoluciones de nitrato de Cu y nitrato de Al, Mg o Zr, dependiendo del soporte y cantidad de Cu buscada en el material. A continuación, el pH de la disolución resultante fue ajustado mediante la adición de Na_2CO_3 . La mezcla resultante se agitó durante dos horas y posteriormente se filtró. Durante la filtración, el precipitado se lavó varias veces con agua destilada para eliminar los iones álcali. El precipitado obtenido se secó en un horno, y posteriormente se calcinó en una mufla. En el caso de materiales de Cu preparados en el ICB-CSIC mediante co-precipitación, el pH de la disolución resultante se ajustó a un valor de 9,8. El secado de los sólidos se realizó a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h y la calcinación de los mismos a $870\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h con una velocidad de calentamiento de $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Spray-drying (SD): en los sólidos preparados vía spray-drying, la metodología consistió en preparar la disolución de nitrato de cobre y añadirla a un lodo de bohemita. Luego, el lodo se introdujo en un pulverizador de spray y finalmente se calcinó el material obtenido en una mufla.

Deposición - precipitación (DP): Mediante este procedimiento, la disolución de nitrato de cobre se calienta previamente. Por otra parte, la alúmina se suspende en agua y también se calienta ajustando el pH con Na_2CO_3 . Finalmente, la disolución caliente de nitrato se añade al lodo de alúmina bajo condiciones controladas de pH y temperatura al lodo de alúmina para obtener un precipitado. Del mismo modo que en otras rutas de síntesis, el precipitado se lava y se filtra, y posteriormente se somete a un proceso de secado y calcinación.

Mezcla mecánica (MM): esta ruta se basó en la mezcla directa del óxido de cobre y la alúmina en un molino de bolas y posterior calcinación del sólido resultante.

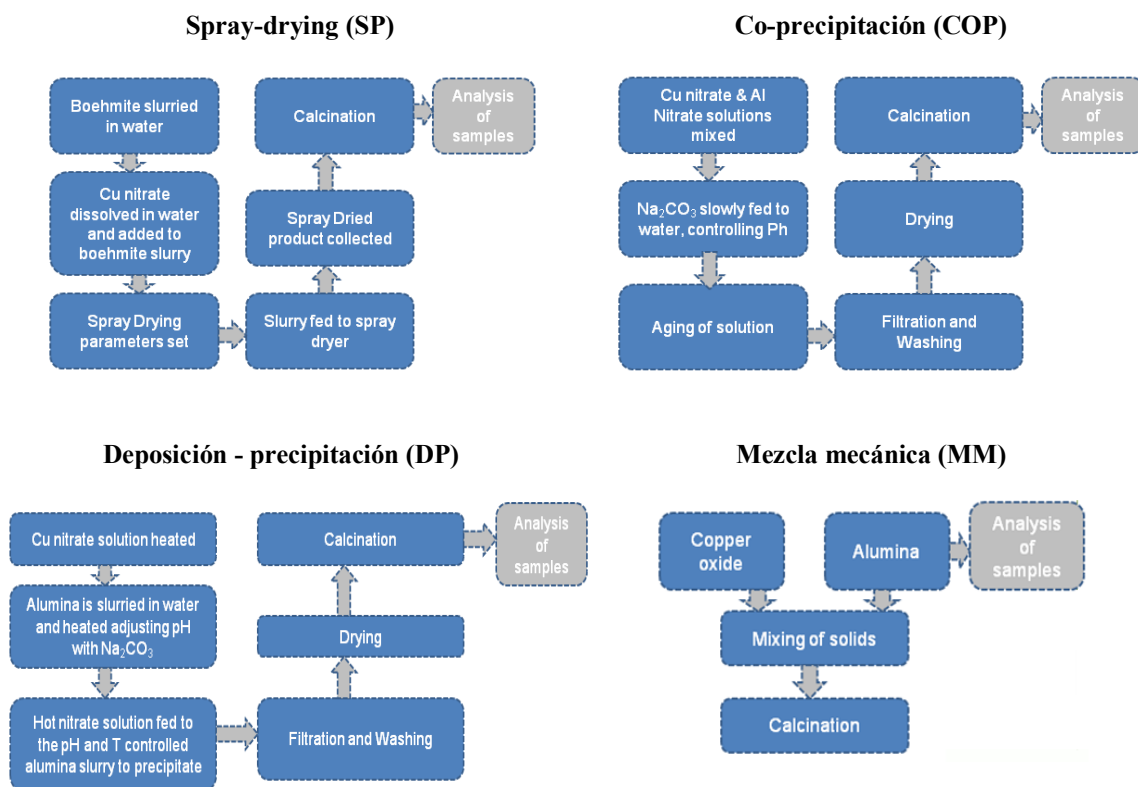


Figura 3.1. Esquema de las diferentes rutas de síntesis utilizadas durante la preparación de los materiales de Cu.

3.1.1. Peletización de materiales basados en Cu

Dado que el proceso Ca/Cu está diseñado para operación en lecho fijo para evitar elevadas pérdidas de carga en el interior de los reactores, los materiales que se han mostrado más estables en polvo, y que no presentaron problemas de aglomeración (cuyo estudio se detalla en el Capítulo 4), fueron posteriormente peletizados con el fin de evaluar la estabilidad mecánica de los mismos y si la peletización afectaba a la estabilidad química de los materiales.

La técnica de peletización utilizada en el ICB-CSIC consistió en introducir el material en polvo previamente calcinado en un molde extrusador que se situó sobre la prensa de mano que se muestra en la figura 3.2, a la que se aplicó una fuerza constante de 350 kg/cm^2 durante 48 horas. Los pellets obtenidos, de igual altura que diámetro, tienen unas dimensiones de $3,0 \times 3,0 \text{ mm}$.

Por otra parte los materiales preparados por Johnson Matthey también se peletizaron incluyendo pequeñas cantidades de aglutinante.

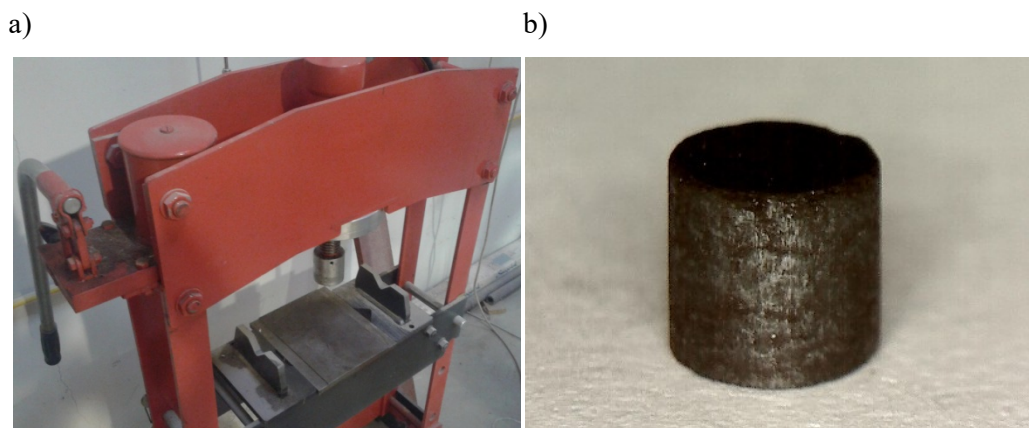


Figura 3.2. a) Prensa de mano empleada para peletización. b) Pellet de Cu obtenido.

3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

Los diferentes materiales empleados en el proceso (materiales de Cu, material mixto Ca-Cu, sorbente, catalizador) se caracterizaron mediante diferentes técnicas analíticas, todas ellas disponibles en el Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica (ICB) del CSIC.

En los siguientes apartados se detallan las técnicas de caracterización química, textural y estructural de los materiales involucrados en el presente trabajo.

3.2.1. Caracterización química

Composición elemental

La composición elemental de los materiales frescos se determinó mediante espectroscopía de emisión atómica por acoplamiento inductivo de plasma (ICP-OES). El equipo utilizado para llevar a cabo este análisis fue el espectrómetro Spectroblue de Ametek. El ICP-OES es una técnica de análisis multielemental que utiliza una fuente de plasma de acoplamiento inductivo para producir la excitación de los electrones a niveles de energía superiores. Tras dicha excitación, los electrones regresan a su estado original, emitiendo rayos de luz con una longitud de onda característica para cada elemento siendo la intensidad de la luz emitida proporcional al número de átomos del elemento.

Temperatura programada de reducción (TPR)

Los experimentos de TPR se realizaron en un analizador automático de quimisorción Autochem II 2920 de Micromeritics. Mediante la aplicación de esta técnica basada en el proceso de reducción de un material, se determinaron las especies reducibles presentes en dicho material así

como la temperatura a la que tenía lugar la reducción de las mismas. En este sentido, para realizar el análisis la muestra se somete a un pre-tratamiento a 150 °C en Ar para eliminar la posible humedad presente en ella y posteriormente se deja enfriar hasta 40 °C. A continuación, la muestra se calienta hasta 1000 °C (rampa de calentamiento 20 °C/min) con un 10% de H₂ en Ar. En el momento que tiene lugar la reducción de las diferentes especies se consume H₂, y este consumo se mide mediante un detector de conductividad térmica. La señal del detector indica la concentración de H₂ así como el consumo de H₂ por parte de la muestra. Los picos obtenidos indican la reducción de diferentes especies, siendo la amplitud de los mismos proporcional a la velocidad de reacción.

3.2.2. Caracterización textural

Porosimetría de mercurio

Para determinar la porosidad de las diferentes muestras estudiadas en este trabajo, se utilizó el equipo AUTOPORE V de Micromeritics. Mediante esta técnica es posible calcular el volumen y la distribución del tamaño de poro en un sólido mediante la determinación del volumen de mercurio introducido en dicha muestra bajo condiciones de presión. Esta técnica se basa en la medida del volumen introducido de mercurio en la muestra con los diferentes valores de presión aplicada.

Picnometría de Helio

Esta técnica de análisis fue aplicada para determinar la densidad real de las diferentes muestras. El equipo utilizado fue el AccuPyc II 1340 de Micromeritics. La densidad real viene definida como la masa de material seco por unidad de volumen sólido, es decir el volumen tras ser excluidos los poros del material. El método se basa en la medida del desplazamiento de volúmenes de gas y en la ley de Boyle. Se emplea He ya que es un gas inerte que además penetra en poros muy finos, por tanto permite una medida muy exacta del volumen real.

Isotermas de adsorción de N₂

Esta técnica de análisis fue llevada a cabo en el equipo ASAP 2020 de Micromeritics.

Esta técnica se basa en la adsorción de un gas en la superficie de un sólido a una presión definida y en un espacio cerrado controlado. Mediante la aplicación de esta técnica de análisis se determinó el área superficial de los diferentes sólidos utilizando el método BET.

3.2.3. Caracterización estructural

Difracción de rayos X

Los ensayos de difracción de rayos X se llevaron a cabo en el equipo Bruker D8 Advance que tiene una fuente de rayos X con un ánodo de cobre (radiación CuKalpha) con una potencia de 1600 W. Estos ensayos permitieron determinar las especies presentes en las diferentes muestras analizadas así como el tamaño de cristal de las mismas. En el desarrollo de la campaña experimental llevada a cabo en este trabajo se trabajó con la geometría Bragg-Brentano theta-theta, empleando el software EVA de Bruker para realizar la asignación de las diferentes fases. El tamaño de cristal se determinó aplicando el método Pawley y los cálculos se realizaron aplicando el software DIFFRACplus TOPAS considerando una constante de k Scherrer de 0,89.

Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El análisis SEM permitió proporcionar información sobre la morfología y las características superficiales e internas de la muestra así como de la dispersión de los diferentes elementos atómicos a lo largo de la muestra. Por otra parte, el análisis EDX se utilizó para determinar los elementos presentes en las diferentes muestras. Los análisis se realizaron en el microscopio SEM-EDX Hitachi S-3400 N con analizador EDX Röntec XFlash.

3.2.4. Resistencia mecánica

Un dinamómetro Shimpo (FTS-20X) fue utilizado para determinar la resistencia al corte horizontal (expresada como horizontal crushing strength (HCS), siglas en inglés) de los pellets seleccionados. Este equipo permite medir la fuerza necesaria a aplicar para cortar transversalmente un cierto material.



Figura 3.3. Dinamómetro empleado en este trabajo para determinar la resistencia al corte horizontal de los materiales.

3.3. EQUIPOS EXPERIMENTALES

3.3.1. Equipos basados en Termogravimetría

La termogravimetría permite determinar la variación del peso de una muestra bajo condiciones controladas, ya sea en función de la temperatura, tiempo y/o atmósfera de reacción. La variación de estos parámetros permite obtener termogramas de los que se puede obtener información sobre la composición, estabilidad y reactividad de una muestra específica. En este trabajo se empleó una termobalanza que opera a presión atmosférica para estudiar la estabilidad química de los materiales así como las cinéticas de oxidación y reducción de materiales de Cu y materiales mixtos. Por otra parte, se utilizó también una termobalanza que operaba a presión durante el estudio de la cinética de oxidación de materiales de Cu, ya que en el proceso Ca-Cu la etapa B correspondiente con la oxidación del material de Cu ha sido diseñada para operar bajo condiciones de presión.

3.3.1.1. Termobalanza para operar a presión atmosférica (TGA)

El analizador termogravimétrico (TGA-CI Electronics) está constituido por dos tubos concéntricos de cuarzo localizados dentro de un horno. Cada muestra se introduce en una cestilla de platino colocada en la parte inferior del aparato. La mezcla de gas de reacción se regula gracias a controladores de flujo másico instalados para cada tipo de gas. El gas reaccionante se introduce por la parte lateral superior de la termobalanza, desciende hasta la parte inferior donde se produce la reacción de la muestra colocada en la cestilla y posteriormente asciende por el tubo interno de cuarzo. Un flujo constante de N_2 se hace pasar a través de la cabeza de la termobalanza para inertizarla. La temperatura y el peso de la muestra fueron continuamente controlados mediante software y los datos recogidos en un fichero. El esquema de la termobalanza utilizada en este estudio se detalla en la figura 3.4.

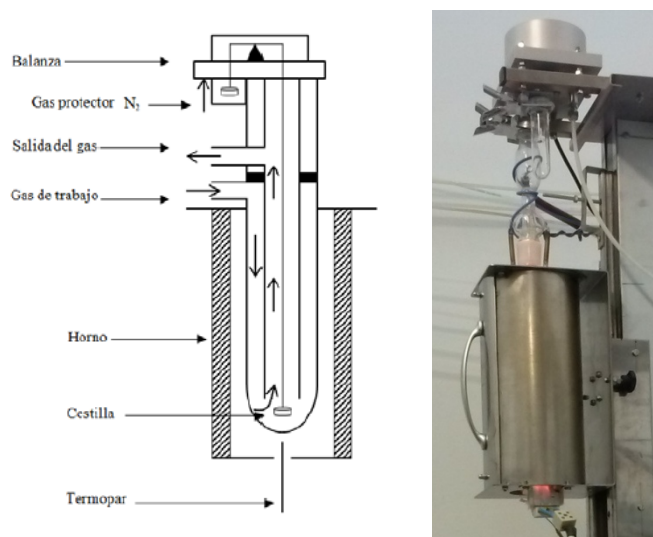


Figura 3.4. Esquema de la termobalanza a presión atmosférica utilizada en los experimentos (TGA - ICB/CSIC).

Este equipo se empleó para determinar la estabilidad química y mecánica de los materiales de Cu mediante ciclos de reducción-oxidación, estudiar la estabilidad química del material mixto mediante la realización de ciclos completos (carbonatación/oxidación/calcinación-reducción), determinar las cinéticas de oxidación y reducción de materiales de Cu y del material mixto, realizar ciclos de oxidación-reducción al catalizador de reformado utilizado en el proceso hasta 200 veces bajo condiciones oxidantes y reductoras y determinar la evolución de la capacidad de captura de CO_2 frente al número de ciclos del sorbente seleccionado para el proceso. Es importante tener en cuenta que en los diferentes experimentos se analizó la cantidad de muestra a utilizar ya que siempre se intenta colocar la menor cantidad posible de muestra en cestilla que permita detectar las variaciones en el peso con el transcurso de la reacción para evitar el efecto de transferencia de masa.

3.3.1.2. Balanza de suspensión magnética que opera a presión (HPMSB)

El análisis de la influencia de la presión en las cinéticas de oxidación de materiales de Cu se estudió gracias a la realización de una estancia de 3 meses de investigación en la Tu/E - Eindhoven. Así, durante el desarrollo de la estancia se utilizó una balanza de suspensión magnética de alta presión (HPSMB - Rubotherm) para estudiar la reacción de oxidación de los materiales de cobre seleccionados a diferentes presiones (Figura 3.5). Este dispositivo puede operar a temperaturas entre 200 °C y 1200 °C en un rango de presiones de 1 atm a 30 atm. Durante los experimentos, la muestra a analizar se introdujo en un soporte de cuarzo poroso

situado en la parte inferior de la balanza. En concreto, dicho soporte está colgado de un cable de iridio que está conectado a un imán permanente. La masa de la muestra se determina mediante cambios en la fuerza que ejerce el imán. Los gases reactantes se introducen en la parte superior derecha del reactor y descienden a través del reactor dónde reaccionan con la muestra suspendida. El reactor está rodeado por un horno que permite mantener la temperatura adecuada en el reactor. Además, un gas inerte (Ar) se introduce para prevenir daños en el dispositivo electrónico de la balanza. Una válvula de seguridad permite liberar presión de forma rápida en caso de sobrepresiones en el equipo.



Figura 3.5. Balanza de suspensión magnética de alta presión empleada en estudio de cinéticas de oxidación de materiales de Cu a presión (HPSMB - TuE/Eindhoven).

3.3.1.3. Procedimientos experimentales

3.3.1.3.1. Estabilidad química

La termobalanza que opera a presión atmosférica que se muestra en la figura 3.4, ha sido utilizada para determinar la estabilidad química y mecánica de los materiales de Cu bajo condiciones oxidantes y reductoras. Hasta 100 ciclos de oxidación-reducción fueron llevados a cabo con los materiales en forma de polvo (tamaño medio de partícula de 75 μ m) y 150 ciclos en el caso de los pellets, en condiciones isotermas a 870 °C. De esta forma, 15 mg de muestra en forma de polvo o un pellet individual se introdujeron en la cestilla de platino en cada experimento. Se alimentó un flujo total constante de 280 ml / min de gas en la parte superior del reactor, después de ser precalentado fluyendo a través del tubo externo del reactor con una velocidad espacial de 0,012 m/s. En cada test, la temperatura de reacción y la composición del gas se mantuvieron constantes. Los ciclos de reducción y oxidación se desarrollaron empleando corrientes de gas compuestas por un 20 %vol. de H₂ en N₂ y 20 %vol. O₂ en N₂ respectivamente, usando una purga de N₂ entre cada etapa de oxidación y reducción. Además, las muestras

frescas de los materiales y las muestras cicladas se analizaron en detalle mediante las técnicas de análisis descritas en el apartado 3.2. El contenido en Cu de cada material se calculó a partir de la cantidad de oxígeno reaccionante durante los sucesivos ciclos de reducción-oxidación. Los valores obtenidos fueron después también corroborados mediante la técnica de caracterización de ICP. La capacidad de transferencia de oxígeno (OTC) y la conversión de reducción (X_{red}) y oxidación (X_{ox}) se determinaron a partir de las expresiones que se detallan a continuación:

$$OTC = \left(\frac{m_{ox} - m_{red}}{m_{ox}} \right) \quad (3.1)$$

$$X_{red} = \frac{m_{ox} - m(t)}{m_{ox} \cdot OTC} \quad (3.2)$$

$$X_{ox} = \frac{m(t) - m_{red}}{m_{ox} \cdot OTC} \quad (3.3)$$

Dónde m_{ox} representa la masa del material completamente oxidado, m_{red} es la masa del material completamente reducido y $m(t)$ es la masa de la muestra en un determinado instante de tiempo.

Por otra parte, para evaluar la estabilidad química del material mixto, se sometió a muestras frescas de material a ciclos múltiples Ca-Cu en TGA (hasta 50 ciclos). De este modo, se introdujeron 10 mg de material en la TGA en cada uno de los experimentos de ciclos Ca-Cu, los cuales se basaron en la realización de etapas consecutivas de carbonatación, oxidación y calcinación/reducción. Antes del comienzo de los ciclos en TGA, las muestras fueron calcinadas y reducidas empleando una corriente con un 20% vol. de H_2 en N_2 a 825 °C. Cada ciclo Ca-Cu consistió en un primer minuto de purga hasta la temperatura deseada (100% vol. de N_2 a 650 °C), una etapa de carbonatación (15% vol. CO_2 en N_2 a 650 °C), una purga con un 100% vol. CO_2 para evitar la calcinación previa del material, una etapa de oxidación (12% vol. de O_2 en CO_2 a 875 °C), una purga del 100% vol. CO_2 a la misma temperatura y finalmente, una etapa de reducción/calcinación (40% vol. de CO_2 Y 20% vol. H_2 en N_2 a 875 °C). Del mismo modo que para materiales de Cu, las muestras frescas de los materiales y las muestras cicladas se analizaron en detalle mediante las diferentes técnicas de análisis.

La capacidad de transporte de O_2 , la capacidad de captura de CO_2 y las conversiones de carbonatación, oxidación y calcinación/reducción se determinaron a partir de los datos recogidos en TGA utilizando las fórmulas que a continuación se detallan:

$$OTC = \left(\frac{m_{carb,ox} - m_{carb,red}}{m_{calc,red}} \right) \quad (3.4)$$

$$CO_2 \text{ Uptake} = \left(\frac{m_{carb,red} - m_{calc,red}}{m_{calc,red}} \right) \quad (3.5)$$

$$x_{carb} = \frac{m(t) - m_{calc,red}}{m_{calc,red}} \quad (3.6)$$

$$x_{ox} = \frac{m(t) - m_{carb,red}}{m_{calc,red}} \quad (3.7)$$

$$x_{calc,red} = \frac{m_{carb,ox} - m(t)}{m_{calc,red}} \quad (3.8)$$

Dónde $m_{calc,red}$ es el peso del material completamente reducido y calcinado, $m_{carb,red}$ es el peso del material completamente reducido y carbonatado, $m_{carb,ox}$ es el peso del material completamente oxidado y carbonatado y $m(t)$ es el peso del material en un instante determinado.

3.3.1.3.2. Cinéticas de oxidación/reducción

3.3.1.3.2.1. Cinéticas de oxidación

Se han utilizado dos equipos de termobalanza diferentes durante el desarrollo de esta investigación para trabajar bajo condiciones atmosféricas o de presión. Por un lado, para la determinación de la cinética de oxidación de los materiales a presión atmosférica se empleó la termobalanza (TGA) descrita en el punto 3.3.1.1. Por otra parte, la balanza de suspensión magnética que permite operar a presión (HPSMB) que aparece descrita en el apartado 3.3.1.2. del presente capítulo fue utilizada para estudiar la reacción de oxidación a diferentes presiones de operación.

- A presión atmosférica:

Se llevaron a cabo experimentos de oxidación a presión atmosférica para determinar los parámetros cinéticos específicos para las reacciones de oxidación de los materiales de Cu seleccionados en el Capítulo 4 así como del material mixto. En primer lugar, se llevaron a cabo estudios preliminares para evaluar la cantidad de muestra requerida y el flujo total de gas para evitar la resistencia a la película de gas y a difusión debida a la cantidad de muestra. De este modo, en el caso de los materiales de Cu, 10 mg de muestra en forma de polvo o un pellet individual fueron introducidos en la cestilla de la TGA. Los experimentos de oxidación en condiciones atmosféricas se realizaron utilizando un flujo total de 280 ml/min en corrientes que contenían O₂ diluido en N₂ con una velocidad espacial de gas de 0.012 m/s. El efecto de la temperatura (desde 700 °C a 870 °C) y la presión parcial de gas (entre 2.5%vol O₂ y 40%vol. O₂) fueron evaluados. Para determinar el orden de reacción, se realizaron ciclos de reducción-oxidación consecutivos a la temperatura constante de 850 °C y variando la presión parcial de O₂. Para determinar el factor pre-exponencial y la energía de activación de la constante cinética, se

realizaron experimentos basados en ciclos de reducción-oxidación consecutivos variando la temperatura y manteniendo un flujo constante de 10%vol. de O_2 para materiales en polvo y 20%vol. de O_2 para pellets. Cada ciclo incluyó tras cada etapa de oxidación una purga de 1 minuto con N_2 , una subsecuente etapa de reducción a la temperatura establecida para la oxidación y con 20%vol. de H_2 en N_2 , y una última purga de N_2 de 1 minuto de duración.

Por otra parte, en el caso del estudio de la cinética de oxidación del material mixto cuya composición y características físico-químicas se detallan en el apartado 4.4 del Capítulo 4, 10 mg de partículas se cargaron en la TGA durante el desarrollo de cada uno de los experimentos. Las partículas fueron previamente reducidas y carbonatadas. Luego, el efecto de la temperatura en la velocidad de la reacción de oxidación fue evaluado entre 800 y 900 °C para un flujo constante de gas de 5%vol. de O_2 en CO_2 . Cada ciclo consistió en 10 min de oxidación con 5% vol. de O_2 en CO_2 , 1 min de purga con 10% vol. de N_2 en CO_2 , 10 min de reducción con 5% vol. de H_2 en CO_2 y otro min de purga. El efecto de la concentración de oxígeno fue también analizado a través de la realización de ciclos de oxidación/reducción a 850 °C, variando la concentración de O_2 desde 10 hasta 30% vol. en N_2 .

- A presión:

Por otro lado, para determinar el efecto de la presión total del sistema durante la reacción de oxidación de los pellets de Cu seleccionados se utilizó la HPMSB que se detalla en la figura 3.5. En cada test, un pellet individual se introdujo en la cestilla mientras se hizo pasar un flujo total de gas de 480 ml/min en el aparato. En este caso, mezclas de aire y N_2 con diferentes concentraciones de O_2 se utilizaron para estudiar la reacción de oxidación a una velocidad espacial de 0.019 m/s. En estos experimentos, el efecto de la temperatura (desde 700 °C a 870 °C), la presión parcial de gas (entre 2.5%vol O_2 y 40%vol. O_2) y la presión total (entre 1 y 20 bar) han sido evaluados.

Además, la etapa B del proceso Ca/Cu fue analizada en la HPSMB considerando distintas composiciones de gas y presiones totales que aparecen en literatura como adecuadas para la operación de dicha etapa [25, 97]. En concreto, se estudió la conversión de oxidación del pellet P_Cu65Al_COP_a mediante el uso de una composición de oxígeno constante de 5%vol. O_2 en N_2 a 850 °C y 10 bares de presión. Los parámetros cinéticos determinados con anterioridad se aplicaron para estudiar la evolución teórica de la conversión de oxidación de los pellets.

3.3.1.3.2.2. Cinéticas de reducción

El estudio de la cinética de reducción de los materiales de Cu se llevó a cabo a presión atmosférica, de acuerdo con las condiciones de la etapa C del proceso Ca-Cu. La TGA descrita en el apartado 3.3.1.1 del presente Capítulo se utilizó para llevar a cabo el estudio. De la misma manera que para cinéticas de oxidación, se realizaron estudios preliminares para evaluar la cantidad de muestra requerida para evitar cualquier limitación asociada a la transferencia de masa así como el flujo de gas total necesario para eliminar cualquier resistencia a la película de gas y resistencia a la cantidad de muestra.

La cinética durante la reacción de reducción de los materiales de Cu ha sido determinada en TGA para tres gases diferentes (H_2 , CO y CH_4) presentes como agentes reductores en la etapa C del proceso. 10 mg de material en polvo o un pellet individual fueron introducidos en la cestilla de la TGA en cada test cinético. Durante los experimentos se hizo pasar un flujo de gas total de 280 ml/min a través de la termobalanza. El efecto de la temperatura (desde 700 °C a 870 °C) y la presión parcial de gas (entre 5%vol H_2 y 40%vol. H_2) han sido evaluados con cada uno de los gases reductores estudiados para determinar los parámetros cinéticos para los materiales en forma de polvo y pellet. Por un lado, para determinar el orden de reacción se realizaron ciclos de reducción-oxidación consecutivos a la temperatura constante de 850 °C variando la presión parcial de gas reductor en el sistema. Por otra parte, para determinar el factor pre-exponencial y la energía de activación de la constante cinética, se realizaron experimentos basados en ciclos de reducción-oxidación consecutivos variando la temperatura durante el período de reducción y manteniendo una concentración de gas reductor constante de 10% vol. en N_2 . Cada ciclo incluyó tras cada etapa de reducción una purga de 1 minuto con N_2 , una subsecuente etapa de oxidación a la temperatura establecida para la reducción y con 20%vol. de O_2 en N_2 , y una última purga de N_2 de 1 minuto de duración. En el caso de los experimentos realizados con CO y CH_4 , un flujo de CO_2 similar al del gas reductor empleado fue también introducido al mismo tiempo para evitar la posible deposición de carbono en el sólido.

En el caso del estudio de la cinética de reducción del material mixto Ca-Cu, se emplearon también tres agentes reductores (H_2 , CO y CH_4). Así, 10 mg de partículas se cargaron en la TGA durante el desarrollo de cada uno de los experimentos. El efecto de la temperatura (desde 800 hasta 900 °C) y la presión parcial de gas reactante (desde 2,5 hasta 30% vol.) fueron analizados. De esta forma, los experimentos de reducción con H_2 , CO y CH_4 se llevaron a cabo empleando partículas de material oxidadas y carbonatadas, añadiendo un flujo de CO_2 durante el transcurso de la experimentación para evitar la calcinación de los materiales, de acuerdo con los datos de equilibrio termodinámico para el sistema CaO/ $CaCO_3$. Cada uno de los experimentos

consistió en el desarrollo de las siguientes etapas: al comienzo de los experimentos, el material fue carbonatado mediante calentamiento hasta 850 °C con un flujo total de 280 ml/min al 20% vol. de CO₂ en N₂ y posteriormente oxidado a 850 °C con una corriente del 10% vol. de O₂ en CO₂. El efecto de la temperatura fue evaluado con un flujo constante del 5% vol. de gas reductor en CO₂. Cada ciclo consistió en 10 min de reducción con 5% vol. del gas reductor específico (H₂, CO o CH₄) en CO₂, 1 min de purga con 10% vol. de N₂ en CO₂ y 10 min de oxidación con 10% vol. de O₂ en CO₂. El efecto de la concentración de gas reductor fue analizado a través de ciclos de oxidación/reducción a 850 °C en presencia de CO₂. La reacción de reducción con H₂ fue también analizada en partículas de material calcinadas y oxidadas. En este caso, al comienzo de los experimentos, el material fue calcinado mediante calentamiento hasta 850 °C con un flujo total de 280 ml/min de N₂ puro y luego oxidado a 850 °C con una corriente con un 20% vol. de O₂ en N₂. Se analizó el efecto de la concentración de gas reductor a través de ciclos de oxidación/reducción a 850 °C, variando la concentración de gas entre 5 y 30% vol. de H₂ en N₂. Cada uno de los ciclos consistió en 10 min de reducción a una determinada concentración de H₂ en N₂, 1 min de purga con 100% vol. de N₂, 10 min de oxidación con 10% vol. de O₂ en N₂ y otro minuto de purga con N₂.

3.3.2. Micro reactor de lecho fijo

En una instalación experimental que consta de un micro reactor de lecho fijo capaz de albergar hasta 0,8 g de material, se analizaron diferentes mezclas sorbente-catalizador. La instalación está constituida por un reactor longitudinal de cuarzo de 300 mm con un diámetro interno de 6,8 mm. Los diferentes ratios másicos sorbente/catalizador (Z) analizados resultaron en longitudes de lecho totales comprendidas entre 20 y 40 mm. El reactor se encuentra situado en un horno eléctrico cilíndrico cuya temperatura se controla mediante un controlador PID y un termopar situado en el centro de la muestra. La mezcla de gas que se introduce en el reactor se genera mediante un conjunto de controladores de flujo másico calibrados para CH₄, H₂, O₂, Ar y H₂O. El flujo de agua se mezcló con Ar y CH₄ y se evaporó en una tubería de acero inoxidable a 400 °C mediante un horno eléctrico conectado a un controlador de temperatura. Las muestras a alimentar al reactor fueron primeramente adecuadas a las condiciones de operación en una línea secundaria de la instalación, antes de atravesar el reactor que contenía el lecho de materiales. Tras el reactor, un sistema condensador permitió eliminar la humedad presente en el gas producto. Finalmente, se analizaron en línea alícuotas de la corriente de gas salida mediante un espectrómetro (Omnistar, Pfeiffer Vacuum). En la figura 3.6 se muestra un esquema de la planta experimental de micro reactor de lecho fijo utilizada durante el desarrollo de este trabajo.

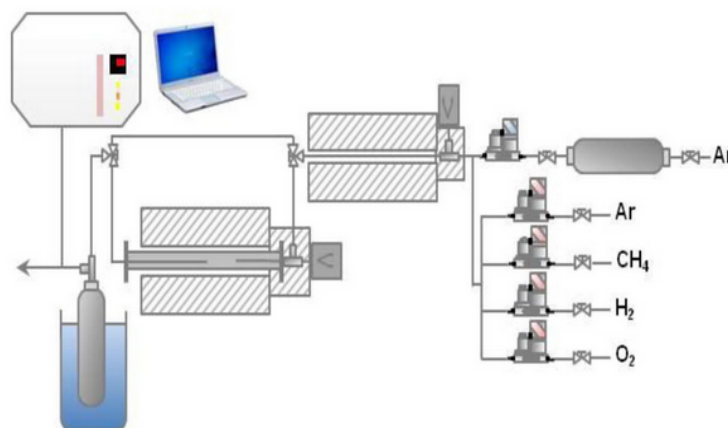


Figura 3.6. Esquema de la planta con Micro reactor de lecho fijo utilizada en este trabajo.

3.3.2.1. Procedimiento experimental general

Durante el desarrollo de los diferentes experimentos en el micro reactor se siguió la rutina que se detalla a continuación. En primer lugar, la mezcla sorbente-catalizador se calentó en Ar, para posteriormente realizar su oxidación y reducción a 850 °C con 30% vol. de O₂ y 20%vol. de H₂ durante 30 minutos, respectivamente alimentándose un flujo total de 1,8 lN/h al sistema. El sistema se enfrió hasta 650 °C y el experimento SER se llevó a cabo para un ratio S/C fijo de 4 adaptando la velocidad espacial en función del experimento entre 0,75 y 2,5 kg CH₄/h kg cat. Entre los diferentes experimentos SER, se realizaron etapas de oxidación/reducción bajo las condiciones mencionadas, con la finalidad de calcinar el sorbente y reducir el catalizador simulando las etapas de un ciclo SER unido a un proceso con lazo químico Ca-Cu.

Como se ha mencionado con anterioridad, en esta instalación experimental tuvo lugar el estudio para mezclas sorbente-catalizador del efecto de la velocidad espacial de CH₄ en materiales ciclados, el efecto de los ciclos de oxidación-reducción en el comportamiento de materiales y el efecto del ratio sorbente/catalizador. Las características de cada uno de los lechos utilizados y las condiciones de operación específicas utilizadas en cada uno de los experimentos se detallan en los apartados 6.1.2.3 – 6.1.2.5 del Capítulo 6 de este trabajo.

3.3.3. Reactor de lecho fijo

Durante los experimentos realizados en lecho fijo se utilizaron dos configuraciones diferentes de reactor.

En concreto, en la primera configuración se utilizó un reactor de lecho fijo tubular de acero inoxidable con un diámetro interno de 16,4 mm y una longitud aproximada de 75 cm, que fue utilizado durante los experimentos que se detallan en los apartados 6.1.2.1, 6.1.2.2 y 6.1.2.6 de esta tesis en los cuales se exploraron los límites operacionales en término de velocidad espacial de CH_4 y se estudió el efecto de la presión total de operación y el efecto de la adición de Cu respectivamente. Este reactor se situó en el interior de un horno tubular calentado de forma eléctrica controlado mediante un controlador PID y con un termopar dispuesto en la superficie del lecho. Este reactor permitió analizar muestras de sorbente-catalizador de hasta 30 g, que se corresponden con alturas de lecho de en torno a 15 cm.

Posteriormente se realizó una modificación al reactor, empleándose un reactor de lecho fijo tubular de acero inoxidable con un diámetro interno de 18 mm y una longitud total de 75 cm, calentado de forma externa mediante una cinta eléctrica (la potencia de la cinta eléctrica es de 1,25 kW, y ésta tiene una longitud total de 5 m). Este reactor, dispone de una serie de 15 termopares localizados a lo largo de toda la longitud del reactor que permiten realizar la medida y recogida de datos de perfiles de temperatura durante el transcurso de las diferentes reacciones involucradas en el proceso. En este reactor se realizaron el resto de los experimentos que se detallan en los apartados 6.1.3, 6.1.4 y 6.1.5 entre los que destacan aquellos concernientes con la validación del ciclo completo Ca-Cu para la mezcla de tres materiales y material mixto-catalizador. Con el objetivo de operar el reactor de manera adiabática, una capa externa de aislamiento recubre el reactor y la cinta eléctrica. El control de temperatura del lecho se realizó mediante la configuración del termopar sumergido en la parte inferior del lecho. El sistema de control es capaz también de recoger la entrada de potencia que recibe el reactor a través de la cinta eléctrica en cualquier instante. Durante la campaña experimental se alojaron hasta 90 g de material en el reactor, lo que supuso alturas de lecho en torno a los 20 cm.

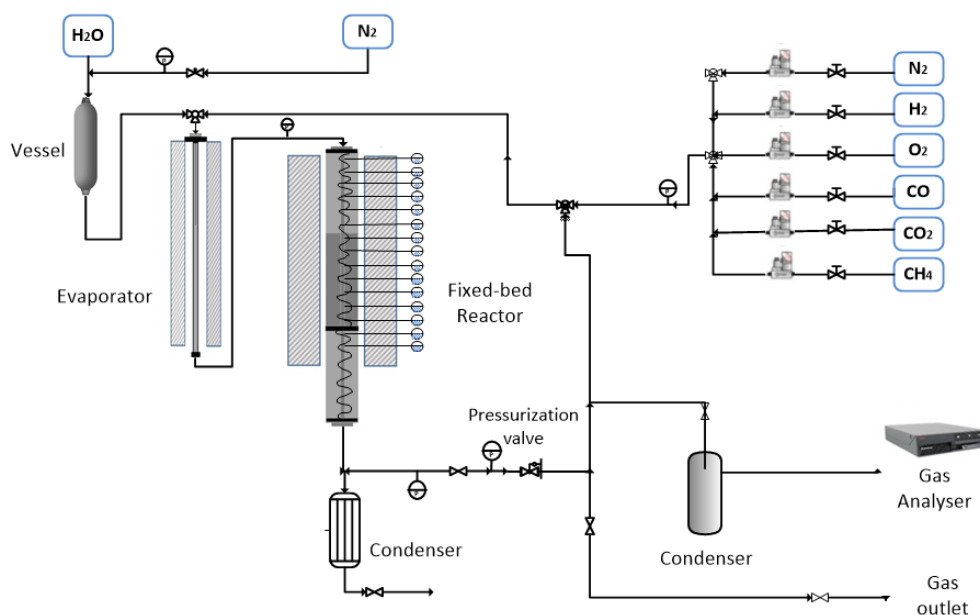


Figura 3.7. Planta experimental de reactor de lecho fijo utilizada en este trabajo para la validación del ciclo completo Ca-Cu de producción de H_2 .

3.3.3.1. Procedimiento experimental general

En ambas configuraciones el flujo de CH_4 , N_2 , CO_2 , H_2 , CO y O_2 en el gas de entrada se controla mediante los correspondientes controladores de flujo másico de gas. Este gas de entrada se precalienta hasta $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ antes de ser introducido en el reactor de lecho fijo. Cuando se necesita la utilización de vapor en el sistema, esto es en la etapa A del proceso Ca-Cu, se alimenta agua proveniente de un depósito a través de un controlador de flujo másico, que se mezcla con el resto de los gases antes de ser introducirse en un evaporador a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Una vez los gases pasan por el evaporador, estos se introducen por la parte superior del reactor de lecho fijo y descienden a lo largo de la longitud del mismo atravesando el lecho de materiales. El gas producto a la salida del reactor se hace pasar por un condensador para eliminar la posible humedad remanente. La instalación tiene una válvula de cierre que permite regular y controlar la presión en el sistema, permitiendo operar en el reactor hasta presiones de 10 bares. Por último, se tomaron alícuotas del gas producto que son analizadas en línea gracias a un analizador SICK GMS810 (análisis IR y análisis de conductividad térmica), lo que permitió conocer las composiciones de gas seco durante el transcurso de las diferentes etapas de reacción. En las figuras 3.7 y 3.8 se muestra un esquema de la instalación experimental de lecho fijo que consta del reactor de 15 termopares así como fotografías de la misma, respectivamente. Las condiciones específicas utilizadas en cada uno de los experimentos y las composiciones de los diferentes lechos se detallan en el Capítulo 6 de esta Tesis.



Figura 3.8. Fotografías de la planta experimental de lecho fijo utilizada en este trabajo para la validación del ciclo completo Ca-Cu de producción de H_2 .

3.3.3.2. Caracterización del lecho

A pesar de que el reactor ha sido diseñado para su operación adiabática, se espera que se produzcan pequeñas pérdidas de calor desde el mismo hacia el ambiente. De este modo, para evaluar las pérdidas de calor en el reactor, y los perfiles de temperatura en el interior del lecho, se realizaron pruebas en atmósfera inerte. Las pruebas se realizaron en el reactor de 18 mm de diámetro interno y una longitud total de 75 cm, calentado de forma externa mediante una cinta eléctrica, que consta de 15 termopares a lo largo de la longitud del reactor (ver figura 3.8). Los termopares se encuentran localizados en el interior del reactor entre la pared de entrada y el punto central del reactor (a unos 4 mm de la pared de entrada).

Con la finalidad de evaluar la evolución de los perfiles de temperatura en el lecho en condiciones de ausencia de reacción, se realizaron una serie de experimentos empleando una corriente de N_2 puro con un lecho constituido por los tres materiales (25 g sorbente, 49,9 g material de Cu y 8 g de catalizador) utilizados en el proceso. De cara a evaluar el perfil de temperatura longitudinal y radial en el reactor, se utilizó un lecho con las mismas características que el utilizado en el apartado 6.1.4 del Capítulo 4 durante la validación del ciclo Ca-Cu.

Por una parte, se evaluó el perfil de temperatura longitudinal a lo largo del lecho en las condiciones características de la etapa A de producción de H_2 empleando una corriente de 77,4 l/h de N_2 a 650 °C. En la figura 3.9 se puede observar el perfil de temperatura longitudinal en el

reactor para los diferentes termopares, donde en zona sombreada se muestra la situación aproximada del lecho de materiales. El experimento se realizó tomando cada uno de los diferentes termopares como termopares de control y una vez la temperatura se encontró en 650 °C, se registraron las temperaturas a lo largo de los diferentes termopares instalados a lo largo de la longitud del reactor. Como se puede apreciar, los termopares registraron la temperatura con el transcurso del tiempo, siendo el termopar de control 13, que se encuentra localizado en la parte inferior del lecho, en el que se registró la máxima temperatura correspondiente con 670 °C.

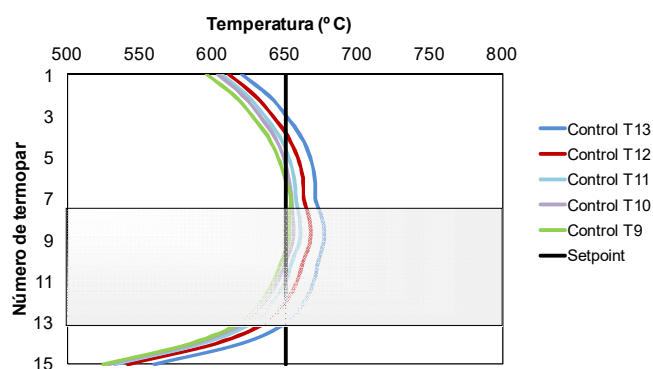


Figura 3.9. Perfil de temperatura longitudinal en el lecho.

Por otra parte, se evaluó el perfil de temperatura radial a lo largo del lecho con el tiempo en las condiciones características de la etapa C de reducción/calcinación del proceso empleando una corriente de 55 l/h de N₂ a 800 °C. Para ello, se fueron recolocando los termopares a diferentes distancias del centro del reactor: próximo a la pared más alejada de la entrada (zona 1 en la figura 3.10), en el centro del reactor (zona 2 en la figura 3.10) y próximo a la pared de entrada de termopares (zona 3 en la figura 3.10). En la figura 3.10 se puede observar el perfil radial de temperatura obtenido en el reactor para los termopares inmersos en el lecho de material. Los resultados que se muestran en esta figura para los diferentes termopares mostraron un gradiente de 16 – 17 °C entre la pared más alejada de la entrada y la pared de entrada de termopares. Dado que los termopares se encuentran en una posición fija cercana a la pared de entrada, una determinada temperatura en setpoint implica una temperatura en torno a 7 °C superior en el punto central del reactor. Por lo tanto, durante el transcurso de la experimentación desarrollada en este trabajo se ha considerado dicho incremento a la hora de evaluar los perfiles de temperatura obtenidos en el reactor.

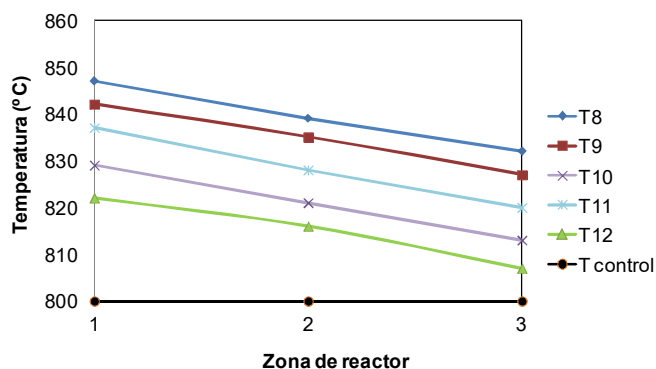


Figura 3.10. Perfil de temperatura radial en el lecho.

Con el objetivo de cuantificar las pérdidas de calor del reactor hacia el ambiente se ha determinado el coeficiente global de transmisión de calor. Para ello, durante la experimentación el lecho se calentó hasta 800 °C en N₂. Una vez la temperatura en el lecho se estabilizó, se disminuyó el set point del lecho para evitar cualquier entrada de potencia a través de la cinta eléctrica. La evolución de los perfiles de temperatura con el tiempo y la longitud de lecho permitió obtener el valor del coeficiente de transmisión de calor en 9,5 W/m²K, teniendo en cuenta para el cálculo una temperatura ambiente de 25 °C. La expresión utilizada para el cálculo de U ha sido la siguiente:

$$U = \frac{\Delta Q}{A_{rod} \cdot (T_2 - T_1)} \quad (3.9)$$

Donde A_{rod} es el área de la rodaja de lecho situada entre dos termopares, T_2 es la temperatura máxima medida en el termopar, T_1 es la temperatura ambiente y ΔQ es el incremento de calor entre dos termopares.

3.3.4. Software HSC Chemistry para determinación de valores de equilibrio teóricos

Los valores de equilibrio teóricos durante las reacciones SER y SMR que se muestran en las figuras que aparecen en el Capítulo 6, se determinaron utilizando el software HSC Chemistry.

CAPÍTULO 4:

Selección de materiales

Como ya ha sido explicado en el Capítulo 1 de esta Tesis, el proceso Ca/Cu de producción de H_2 requiere la incorporación de tres materiales funcionales. Estos materiales son: un sorbente basado en CaO, un material basado en Cu y un catalizador de reformado, que deben de cumplir unos ciertos requisitos para la adecuada operación del proceso en continuo. Estos requisitos son que sean capaces de adaptarse a condiciones de carbonatación y calcinación manteniendo una elevada capacidad de captura de CO_2 (en el caso de los sorbentes basados en CaO), a condiciones de oxidación y reducción mostrando una alta capacidad de transporte de oxígeno (OTC, en sus siglas en inglés) o exhibir una actividad catalítica suficiente (en el caso de los catalizadores de reformado) durante un número elevado de ciclos de operación. Por otra parte, en la actualidad existe como alternativa la propuesta de uso de materiales mixtos conteniendo CaO y CuO aunque todavía esta vía se encuentra en un desarrollo temprano y se requiere una mayor investigación en el desarrollo de este tipo de materiales. En este Capítulo se detalla la selección de materiales de Cu sintetizados durante el desarrollo de la Tesis, así como los materiales seleccionados (material de Cu, sorbente, catalizador y material mixto Ca-Cu) para llevar a cabo la operación del proceso Ca/Cu.

4.1. MATERIALES BASADOS EN Cu

El presente apartado se describe la síntesis y estudio de un amplio rango de materiales basados en cobre con la finalidad de seleccionar un material adecuado para el proceso Ca-Cu de producción de H_2 . Se han preparado materiales de Cu mediante diferentes rutas de síntesis y materiales soporte con varias proporciones de contenido en Cu. El contenido en Cu y la capacidad de transporte de oxígeno (OTC) de los materiales han sido determinados mediante ciclos de reducción-oxidación en la termobalanza descrita en el apartado 3.3.1.1. del Capítulo 3. En los apartados siguientes se detalla la relación de sólidos sintetizados y los resultados de caracterización y estabilidad química de los materiales estudiados, así como la selección de aquellos más adecuados para el proceso. Los materiales más estables en forma de polvo fueron posteriormente peletizados y la estabilidad mecánica de los mismos fue analizada de nuevo en TGA en un número elevado de ciclos. A continuación, una vez seleccionados los materiales más apropiados para el proceso, la cinética de reducción y oxidación de los mismos ha sido evaluada.

4.1.1. Relación de materiales sintetizados

El rango de contenido en Cu en los mismos ha sido seleccionado de acuerdo con los balances de masa y energía del proceso Ca/Cu detallado en el trabajo publicado por Fernández et al. [25], que sugiere que materiales con cargas de Cu entre 55 y 70% en peso serían candidatos adecuados para el proceso.

En el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) se sintetizaron diferentes materiales basados en cobre siguiendo la ruta de co-precipitación mencionada en el Capítulo 3 y utilizando Al_2O_3 , MgAl_2O_4 y ZrO_2 respectivamente, como materiales soporte para los distintos sólidos. Por otra parte, también han sido estudiados materiales basados en cobre soportados sobre Al_2O_3 que fueron producidos por la empresa Johnson Matthey (JM) empleando las diferentes rutas de síntesis que se han descrito en el Capítulo anterior, esto es, spray-drying, co-precipitación, deposición-precipitación y mezcla mecánica.

En general, se ha evaluado la estabilidad química de materiales con cargas de Cu comprendidas entre 48.0 y 75.0 % de Cu en peso sobre diferentes materiales soporte y preparados mediante varias rutas de síntesis. Estos materiales han sido también caracterizados en detalle empleando las técnicas de caracterización que se recogen en el Capítulo 3. En la tabla 4.1 se muestra la relación total de materiales de Cu sintetizados tanto en el ICB-CSIC como por JM.

Tabla 4.1. Relación de materiales basados en cobre sintetizados.

SopORTE	Método de síntesis	Cu en peso	OTC exp.* (mg O mg material ⁻¹)	Aglomeración tras 100 ciclos	Sintetizados por
Al ₂ O ₃	Co-precipitación	58.6	0.145	No	ICB-CSIC
Al ₂ O ₃	Co-precipitación	64.3	0.156	No	ICB-CSIC
MgAl ₂ O ₄	Co-precipitación	49.0	0.123	No	ICB-CSIC
MgAl ₂ O ₄	Co-precipitación	52.8	0.133	No	ICB-CSIC
MgAl ₂ O ₄	Co-precipitación	59.7	0.150	No	ICB-CSIC
MgAl ₂ O ₄	Co-precipitación	63.1	0.159	No	ICB-CSIC
MgAl₂O₄	Co-precipitación	65.0	0.163	No	ICB-CSIC
MgAl₂O₄	Co-precipitación	69.0	0.174	No	ICB-CSIC
ZrO₂	Co-precipitación	48.1	0.111	Ligera	ICB-CSIC
ZrO₂	Co-precipitación	67.3	0.144	No	ICB-CSIC
ZrO₂	Co-precipitación	72.4	0.08	No	ICB-CSIC
Al ₂ O ₃	Spray-drying	75.0	0.187	Sí	JM
Al ₂ O ₃	Co-precipitación	65.5	0.164	No	JM
Al ₂ O ₃	Co-precipitación	63.0	0.158	No	JM
Al ₂ O ₃	Co-precipitación	62.0	0.156	No	JM
Al ₂ O ₃	Deposición-precipitación	64.4	0.162	Sí	JM
Al ₂ O ₃	Deposición-precipitación	63.0	0.157	No	JM
Al ₂ O ₃	Deposición-precipitación	62.5	0.156	Ligera	JM
Al ₂ O ₃	Deposición-precipitación	56.3	0.144	Ligera	JM
Al ₂ O ₃	Mezcla mecánica	63.6	0.159	Formación de una dura capa externa rompible	JM
Al ₂ O ₃	Mezcla mecánica	59.6	0.149	Formación de una dura capa externa rompible	JM
Al ₂ O ₃	Mezcla mecánica	63.7	0.160	Formación de una dura capa externa rompible	JM
Al₂O₃	Mezcla mecánica	60.4	0.152	No	JM
Al ₂ O ₃	Mezcla mecánica	63.1	0.159	Formación de una dura capa externa rompible	JM
Al ₂ O ₃	Mezcla mecánica	62.3	0.157	Formación de una dura capa externa rompible	JM
Al ₂ O ₃	Mezcla mecánica	63.4	0.159	Formación de una dura capa externa rompible	JM
Al ₂ O ₃	Mezcla mecánica	62.1	0.156	No	JM

*OTC exp.: media de los valores obtenidos tras 100 ciclos de oxidación-reducción en termobalanza.

Como se puede apreciar en la tabla 4.1, en primer lugar se examinaron todas las muestras cicladas en TGA tras 100 ciclos de reducción/oxidación en TGA con el fin de descartar posibles problemas de aglomeración. Como principal resultado, se observó que ninguna de las muestras soportadas sobre Al₂O₃ y MgAl₂O₄ con contenidos en Cu por debajo del 70% y sintetizadas mediante COP presentó aglomeración. Por otro lado, en la mayoría de los sólidos sobre Al₂O₃ sintetizados vía MM se observó la formación de una capa dura externa fácilmente rompible tras 100 ciclos de operación, mientras que en materiales preparados mediante SD y DP tuvo lugar una alta aglomeración.

4.1.2. Selección del material de Cu

De entre todos los materiales basados en Cu sintetizados, se han seleccionado los que mayor contenido en Cu presentaron y a la vez no mostraron signos de aglomeración tras 100 ciclos de oxidación-reducción en termobalanza. De este modo, se ha estudiado el efecto de la ruta de síntesis, el material utilizado como soporte y el porcentaje de Cu en la estabilidad química de los distintos materiales con la finalidad de determinar las mejores opciones para obtener sólidos altamente estables para el proceso Ca-Cu. El comportamiento de los materiales ha sido evaluado en forma de polvo (hasta 100 ciclos de oxidación-reducción en termobalanza) y los sólidos más prometedores fueron peletizados y posteriormente probados en forma de pellet con la finalidad de analizar su estabilidad mecánica.

El contenido en Cu de cada material y el valor de OTC fueron determinados mediante los resultados obtenidos en TGA y las propiedades físicas y texturales de los sólidos fueron obtenidas mediante las técnicas de caracterización previamente descritas. Por último, se realizó un estudio de análisis de la resistencia a compresión de pellets reducidos y oxidados a lo largo de diferentes ciclos de reacción. La relación de materiales estudiados se detalla en la tabla 4.2 dónde el valor numérico que aparece en la columna que hace referencia a los materiales indica el contenido en Cu del material, seguido del soporte empleado: Al (Al_2O_3), MgAl (MgAl_2O_4), Zr (ZrO_2); y por último la ruta de síntesis: SD (spray-drying), COP (co-precipitación), DP (deposición-precipitación), MM (mezcla mecánica).

Tabla 4.2. Relación de materiales probados en el estudio y características físico-químicas de los mismos.

	CuO- based materials							Tamaño de cristal (μm)		Tamaño de cristal (μm)	
								-Muestras frescas		-Muestras cicladas	
Referencia	Soporte - Síntesis	Cu %peso	OTC exp.*	OTC teór.	S _{BET} m ² /g	ρ kg/m ³	ε (%)	CuO	CuAl ₂ O ₄ , MgAl ₂ O ₄ o ZrO ₂	CuO	CuAl ₂ O ₄ , MgAl ₂ O ₄ o ZrO ₂
Cu75Al_SD	Al ₂ O ₃ -SD	75.0	0.187	0.189	6.2	5980		58.2	24.42		
Cu65Al_COP	Al ₂ O ₃ -COP	65.5	0.164	0.164	20.5	5440	60	66.09	23.09	61.3	22.3
Cu63Al_DP	Al ₂ O ₃ -DP	63.0	0.157	0.159	17.3	5550		106.71	23.48		
Cu60Al_MM	Al ₂ O ₃ -MM	60.4	0.151	0.151	21.4	5580		57.9	24.16	62.6	23.72
Cu70MgAl_ COP	MgAl ₂ O ₄ - COP	69.0	0.174	0.176	12.1	5715		91.7	19.6	107.7	40.8
Cu65MgAl_ COP	MgAl ₂ O ₄ - COP	65.0	0.163	0.163	20.9	5510	75	86.6	14.2	63.1	42.3
Cu60MgAl_ COP	MgAl ₂ O ₄ - COP	59.7	0.151	0.151	13.7	6116		70.74	15.9	60.4	44.5
Cu72Zr_COP	ZrO ₂ -COP	72.4	0.08	0.181	5.1	6231		130.0	72.5	144.5	112.3
Cu67Zr_COP	ZrO ₂ -COP	67.3	0.144	0.169	4.1	6122		114.4	42.94	120.82	92.34
Cu48Zr_COP	ZrO ₂ -COP	48.1	0.111	0.121	1.7	6116		75.75	54.33	86.54	100.94

Métodos de síntesis: SD (spray-drying), COP (co-precipitación), DP: (deposición -precipitación), MM (mezcla mecánica).

*OTC exp.: media de los valores obtenidos tras 100 ciclos de oxidación-reducción en termobalanza. En el caso del material Cu72Zr_COP los valores fueron recogidos hasta 25 ciclos.

4.1.2.1. Caracterización física y textural de muestras

Resultados obtenidos mediante difracción de rayos X

Se realizaron análisis de difracción de rayos X para muestras frescas y cicladas (100 ciclos de reducción-oxidación en TGA) de los distintos materiales que aparecen detallados en la tabla 4.1. En la figura 4.1 se muestran los resultados XRD obtenidos para las muestras de algunos de los materiales seleccionados preparados mediante diferentes rutas de síntesis y en diferentes soportes. Los análisis XRD de todos los materiales revelaron que CuO es la especie más abundante en el material fresco. Además, una característica común de los materiales soportados sobre Al₂O₃ fue la presencia de CuAl₂O₄ en su estructura cristalina ya que, se detectó este compuesto en todas las muestras preparadas mediante spray-drying (SD), co-precipitación (COP) y deposición-precipitación (DP). Del mismo modo, otros autores que han analizado materiales de CuO-Al₂O₃ también detectaron la presencia de aluminatos de cobre en algunas de sus muestras [85, 88, 89]. Sin embargo, en ningún caso se detectó la presencia de CuAl₂O₄ en materiales sobre Al₂O₃ preparados mediante el procedimiento de mezcla mecánica (MM).

Estos resultados resultan en concordancia con resultados publicados por Hu et al. [88] que mostraron que el CuAl_2O_4 se puede formar de forma efectiva entre 850 °C y 950 °C a partir de γ -alúmina como precursor y la formación de CuAlO_2 tiene lugar a mayores temperaturas (>1100 °C) para el sistema cobre-alúmina. En el mismo sentido, Chuang et al. [86] sólo observó la presencia de CuO y CuAl_2O_4 en sus muestras basadas en CuO preparadas mediante mezcla mecánica, impregnación-húmeda y co-precipitación, mientras que la especie Al_2O_3 no fue detectada en ningún caso. Aunque la mayor parte del Al_2O_3 inicial podría estar formando CuAl_2O_4 en las muestras, otra posible explicación podría ser que la Al_2O_3 estuviera siempre presente en su forma amorfa y no pudiera ser detectada mediante XRD. Del mismo modo, Imtiaz et al. [77] sólo observó la presencia de CuO y CuAl_2O_4 en materiales de $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ preparados por co-precipitación. Entonces, esto hace pensar que la elección de una ruta adecuada de síntesis para materiales de CuO soportados sobre Al_2O_3 es fundamental a la hora de evitar la formación de aluminatos de cobre. En este trabajo, se ha demostrado que la mezcla mecánica sería una ruta adecuada para preparar materiales sin presencia de aluminatos. Algunos autores han expuesto que alguna de las formas en las que podría generarse CuAl_2O_4 sería a partir de la descomposición de los precursores de nitrato cuando el nitrato de aluminio forme Al_2O_3 amorfa mientras es calentada o porque los precursores de Cu y Al estén mezclados de forma homogénea previo calentamiento [88]. En ese sentido, la mezcla mecánica permite utilizar $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como material soporte directamente sobre CuO , mientras que utilizando otras rutas de síntesis los precursores de Al y Cu podrían encontrarse prácticamente distribuidos de forma homogénea en la muestra y se podría formar Al_2O_3 amorfa que podría reaccionar con CuO a menores temperaturas para formar CuAl_2O_4 . Por otro lado, la presencia de CuAlO_2 , que podría limitar la cantidad de cobre recuperado como CuO en un ciclo de oxidación [104], no se ha detectado en ningún caso. Esto significa que la regeneración del CuO a partir de CuAl_2O_4 ha sido prácticamente completa en todos los casos. Entonces, la presencia de CuAl_2O_4 en las muestras no ha resultado ser un paso limitante para la estabilidad química de los materiales de acuerdo también con resultados obtenidos por otros autores [76, 90] que obtuvieron materiales con reactividad estable que contenían también CuAl_2O_4 . En cualquier caso, para los materiales de $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ preparados mediante COP y SD el ratio de intensidad de picos de CuO y CuAl_2O_4 se mantuvo en las muestras cicladas, indicando que la proporción de especies es estable a lo largo de los ciclos. De esta forma, de acuerdo con el estudio termodinámico llevado a cabo por Jacob et al. [105], parece que puede obtenerse CuAl_2O_4 estable a temperaturas por encima de 800 °C.

En contraste con los materiales de CuO sobre Al_2O_3 , no se observó interacción entre las distintas fases cuando se empleó MgAl_2O_4 como soporte, lo que ha sido observado en muestras similares preparadas en otros estudios [77, 80, 106]. Los materiales únicamente presentaron

CuO y la espinela MgAl_2O_4 como puede observarse en los resultados obtenidos mediante XRD. La presencia de alúmina o magnesia no fue detectada en ningún caso indicando que todo el Al_2O_3 y MgO forma MgAl_2O_4 o coexiste en fase amorfa.

De este modo, parece que la formación de las espinelas CuAl_2O_4 y MgAl_2O_4 respectivamente, utilizando una temperatura de calcinación adecuada durante la síntesis proporciona al material una alta estabilidad química y no interacción con la fase activa de CuO ya que los análisis XRD han mostrado que estructuras cúbicas ordenadas estables para las espinelas se han formado en esas condiciones.

Con respecto a los materiales de CuO con ZrO_2 como soporte, tampoco se observó la formación de especies intermedias mediante XRD. Sin embargo, hemos descubierto que los parámetros de red para la fase ZrO_2 obtenida para materiales preparados mediante co-precipitación ($a = 5.20 - 5.31 \text{ \AA}$, $b = 5.20 - 5.22 \text{ \AA}$, $c = 5.14 - 5.20 \text{ \AA}$, $\beta = 99^\circ$) se corresponden con la presencia de la fase ZrO_2 monoclinica (m- ZrO_2) de acuerdo con los valores determinados para este tipo de estructura química en literatura [107]. La estructura m- ZrO_2 ha sido identificada en todas las muestras frescas y cicladas, pero esta estructura no resultaría adecuada para la obtención de materiales altamente estables [108, 109]. Parece ser que la modificación de la estructura de ZrO_2 tiene una influencia directa en la reducción del CuO, ya que se han obtenido resultados positivos en el caso de materiales en los que se ha identificado la fase tetragonal de ZrO_2 (t- ZrO_2) en vez de la monoclinica (m- ZrO_2) [108]. En algunos trabajos, se ha estudiado la transformación de la fase del ZrO_2 tetragonal a la monoclinica [109, 110] y parece que algunos factores importantes en esa transformación serían el tamaño de grano, las vacantes de oxígeno y las tensiones por compresión. En el trabajo publicado por Liu et al.[111] materiales de CuO- ZrO_2 con presencia de la fase ZrO_2 tetragonal fueron satisfactoriamente sintetizados. Aunque esos materiales se sintetizaron siguiendo una ruta de síntesis diferente y menores contenidos de Cu, un aspecto a destacar es que la temperatura de calcinación utilizada durante la síntesis fue bastante más baja ($450 \text{ }^\circ\text{C}$) que la temperatura utilizada en nuestros sólidos (por encima de $800 \text{ }^\circ\text{C}$). Esta temperatura de calcinación podría haber influido directamente en la transición del ZrO_2 de la fase tetragonal a la monoclinica.

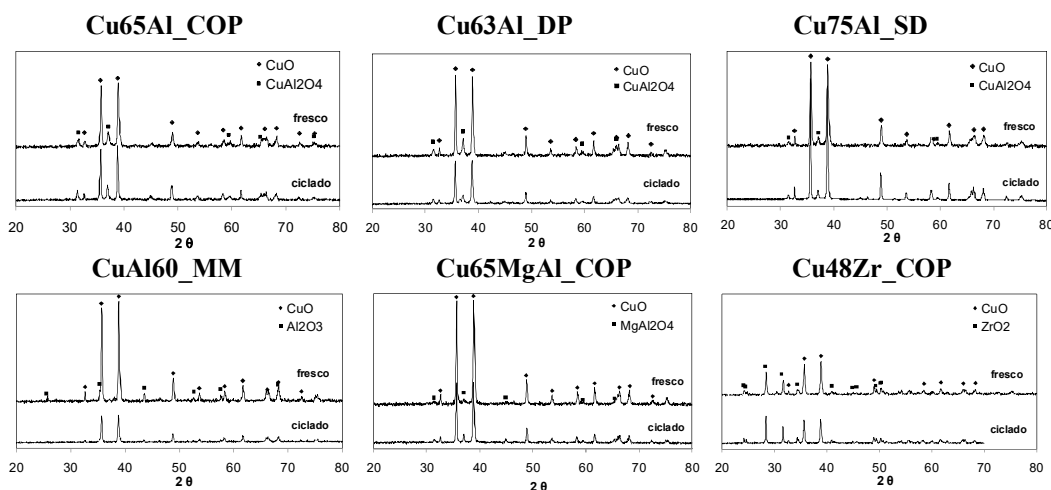


Figura 4.1. Análisis XRD de muestras frescas y cicladas en TGA para materiales preparados mediante diferentes rutas de síntesis.

En la tabla 4.2 se recogen los valores de tamaño de cristal de las diferentes muestras antes y después del ciclado en TGA. Atendiendo a la ruta de síntesis utilizada para los materiales sobre Al_2O_3 , la técnica de DP resultó en la formación de cristales de CuO de tamaño elevado con respecto a otras rutas mediante las cuales se formaron cristales de CuO de tamaño similar. Por otro lado, materiales con mismos contenidos de Cu (en torno al 65% Cu en peso) mostraron diferente tamaño en cristales de CuO dependiendo del material usado como soporte. Así, los tamaños de cristal de CuO fueron 66.1 nm para Al_2O_3 , 86.6 nm para MgAl_2O_4 y 114.4 nm para materiales soportados sobre ZrO_2 . Además, teniendo en cuenta los materiales con diferente contenido de Cu preparados mediante la misma ruta (COP) en MgAl_2O_4 y ZrO_2 respectivamente, en general un aumento del tamaño de cristal fue asociado con un aumento de la carga de Cu en el material. Estos resultados se encuentran en concordancia con otros investigaciones en las cuales el crecimiento de los cristales de CuO con el aumento del contenido en Cu del material ha sido también observado [112, 113]. De este modo, el crecimiento de los cristales de CuO podría estar relacionado con la formación de la mayor parte de CuO, en lugar de especies de Cu altamente dispersas y/o la disminución en la resistencia de la red de MgAl_2O_4 o ZrO_2 asociado con un mayor contenido en Cu en el material. Asimismo, otro aspecto a destacar para materiales con contenido en Cu similar (aproximadamente 65% Cu en peso) preparados mediante COP en diferentes soportes, ha sido el elevado tamaño de los cristales de ZrO_2 (42.94 nm) con respecto a los de Al_2O_3 (23.09 nm) o MgAl_2O_4 (14.2 nm). En ese sentido, el menor ratio entre el tamaño de cristales de CuO y material soporte, se encontró para los materiales soportados sobre ZrO_2 lo que puede estar relacionado con la estructura monoclinica del ZrO_2 y sugiere que la ruta de síntesis de materiales de CuO sobre ZrO_2 debe ser modificada con la finalidad de obtener estructuras de ZrO_2 altamente estables.

Resultados obtenidos mediante TPR

La comparativa de los resultados obtenidos mediante análisis TPR de muestras frescas en los diferentes materiales soporte estudiados se recogen en la figura 4.2. Los resultados mostraron dos picos diferenciados de consumo de H_2 para materiales soportados sobre Al_2O_3 sin embargo, los materiales sobre $MgAl_2O_4$ o ZrO_2 presentaron un único pico de consumo de H_2 . Todos los materiales mostraron el pico principal de consumo de H_2 en torno a $275\text{ }^\circ\text{C}$, asociado con la reducción del CuO . Cabe señalar que mientras que muestras con 100% CuO normalmente muestran el pico de consumo de H_2 alrededor de los $350\text{ }^\circ\text{C}$, en el caso de la adición de materiales soporte a la matriz de CuO , este valor puede reducirse [114]. A pesar de las diferencias observadas en los diferentes picos de consumo de H_2 asociados al CuO para los distintos soportes, el consumo total de H_2 ha sido similar para materiales con iguales cargas de Cu . Como se ha mencionado anteriormente, los materiales soportados sobre Al_2O_3 mostraron dos picos de consumo de H_2 los cuales han sido relacionados con la reducción de dos especies diferentes de cobre. Esto es, el pico de consumo mayoritario relacionado con la reducción del CuO , y el segundo menor pico observado a temperaturas cercanas a $400\text{ }^\circ\text{C}$ que se atribuye a la presencia de $CuAl_2O_4$ en los materiales.

Comparando entre los materiales preparados sobre Al_2O_3 mediante diferentes rutas de síntesis, se han observado pequeñas variaciones en las temperaturas a las que los picos presentan sus máximos, aunque picos similares bien definidos han sido obtenidos para materiales preparados mediante COP y MM. Sin embargo, materiales preparados vía DP presentaron un pico no bien definido para el CuO con dos pequeñas curvaturas lo que puede asociarse con la reducción de las especies de Cu [115] y $Cu(I)$. Atendiendo al pico de menor consumo relacionado con la especie $CuAl_2O_4$, los materiales preparados mediante MM presentaron picos menores lo que indica cantidades menores de esta especie en este tipo de sólidos.

En el caso de materiales soportados sobre $MgAl_2O_4$ y ZrO_2 , se ha obtenido un único pico de consumo de H_2 en el rango de temperaturas de $250 - 350\text{ }^\circ\text{C}$, con una anchura mayor en el caso de materiales sobre $MgAl_2O_4$ que puede estar relacionada con algún tipo de interacción entre la fase activa y el soporte [116] sugiriendo que hay una interacción $CuO/MgAl_2O_4$ que facilita la reducción de las especies de cobre en el material.

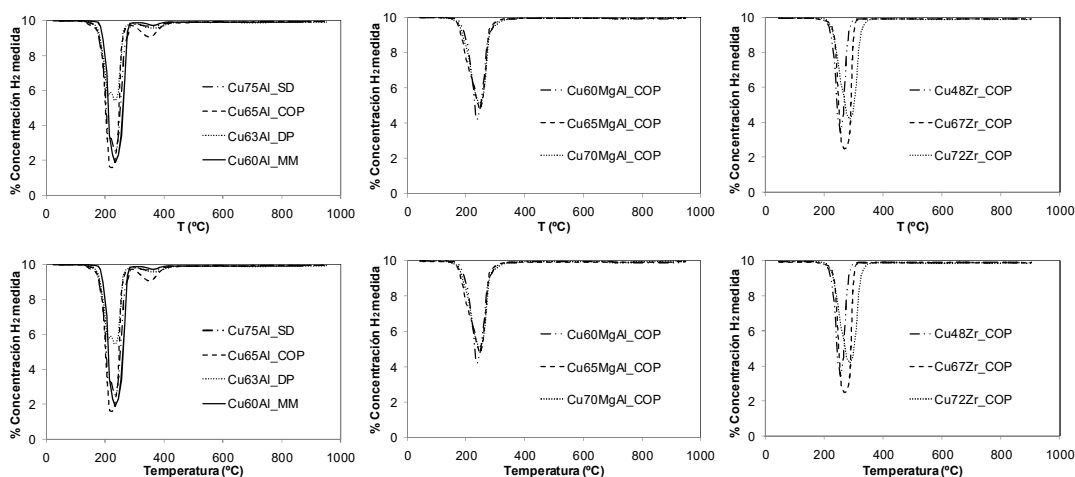


Figura 4.2. Datos obtenidos mediante TPR para sólidos sobre distintos soportes y preparados a través de distintos métodos de síntesis: (izquierda) Al_2O_3 como soporte, (centro) MgAl_2O_4 como soporte y (derecha) ZrO_2 como soporte.

Resultados de superficie específica, densidad y porosidad de materiales

La superficie específica, densidad y porosidad de los distintos materiales objeto de estudio han sido determinadas mediante las técnicas de caracterización descritas en el Capítulo 3. En la tabla 4.2 se recogen los valores de estos parámetros para los diferentes sólidos. Con respecto a los valores obtenidos para área BET, materiales preparados vía COP sobre Al_2O_3 y MgAl_2O_4 presentaron los mayores valores además de muy similares ($20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Por el contrario, sólidos sobre Al_2O_3 preparados mediante SD así como materiales sobre ZrO_2 mediante COP presentaron valores mucho menores (por debajo de $7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). En el caso de la técnica de SD, el bajo área superficial obtenida para los materiales podría estar relacionada con la ausencia de sitios fuertemente básicos ya que durante la síntesis no se efectúa ajuste de pH como ocurre en el resto de rutas, y algunos autores han publicado resultados de la fuerte influencia del pH en la estructura de materiales basados en óxidos de cobre [90]. Por otra parte, en lo que se refiere a materiales sobre ZrO_2 , los bajos valores obtenidos para el área superficial pueden estar relacionados con la estructura monoclinica del ZrO_2 .

La porosidad de materiales preparados mediante COP con un 65 % en peso ha sido determinada, siendo 60 % y 75 % para los materiales sobre Al_2O_3 y MgAl_2O_4 respectivamente. Finalmente, atendiendo a los valores obtenidos de densidad de los distintos materiales, los datos obtenidos mediante picnometría de He se sitúan dentro del rango esperado para este tipo de materiales ($5500 - 6200 \text{ kg m}^{-3}$).

4.1.2.2. Estabilidad química y mecánica

4.1.2.2.1. Materiales en forma de polvo

La estabilidad química de cada material de cobre en forma de polvo ha sido evaluada mediante aproximadamente 100 ciclos de reducción/oxidación en la TGA que se muestra en la figura 3.4 de acuerdo con la rutina experimental detallada en el punto 3.3.1.3.1. del Capítulo 3. Los valores obtenidos para la OTC teórica y experimental (en el número de ciclo 100) de cada material se muestran en la tabla 4.2. Valores de OTC altamente estables se obtuvieron para materiales sintetizados vía COP sobre Al_2O_3 y MgAl_2O_4 con un 65% de contenido en Cu o inferior, pero un descenso dramático en los valores de OTC se ha observado en el caso de materiales sobre ZrO_2 con un 72% en peso de Cu. En la figura 4.3 se muestra una comparativa, organizada por material usado como soporte, de los resultados obtenidos de la evolución de la OTC para materiales con diferentes contenidos en Cu en términos de número de ciclos de reacción. De acuerdo a estos resultados, teniendo en cuenta los materiales con mayores contenidos en Cu (superiores al 70% de Cu en peso), los sólidos soportados sobre Al_2O_3 y MgAl_2O_4 presentaron valores de OTC bastante estables tras 100 ciclos de reducción/oxidación con pérdidas menores al 5% respecto al valor de OTC obtenido en un primer ciclo. Por el contrario, una caída dramática en los valores de OTC para el material con mayor contenido en Cu sobre ZrO_2 se ha observado prácticamente desde el primer ciclo, reduciéndose en un 60% el valor de la OTC inicial tras 25 ciclos de reacción. Solamente materiales sobre ZrO_2 con contenidos en Cu por debajo del 50% en peso resultaron estables, como se ha mencionado anteriormente, limitados por la formación de m- ZrO_2 . Por otra parte, cabe destacar que materiales sobre Al_2O_3 y MgAl_2O_4 preparados por COP y MM con cargas de Cu iguales o inferiores al 65% presentaron valores altamente estables de OTC tras 100 ciclos de reducción/oxidación con pérdidas menores al 1%.

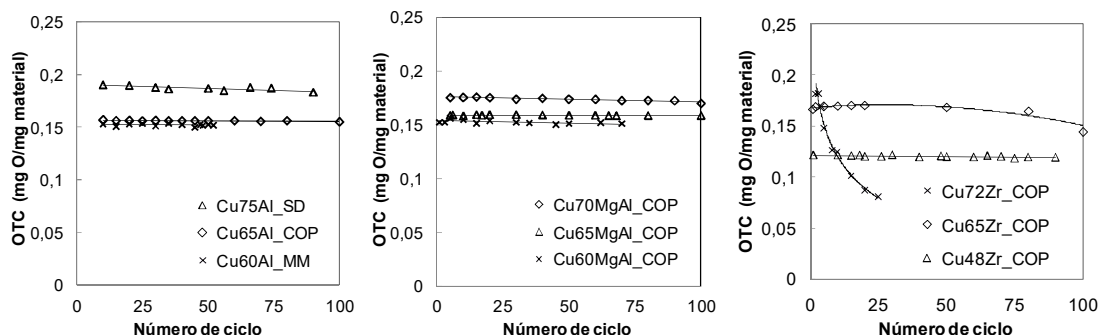


Figura 4.3. Capacidad de transporte de oxígeno (mg O transportado/mg sólido oxidado) en el transcurso de los ciclos de reducción/oxidación para los distintos materiales: (izquierda) $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (centro) $\text{CuO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ y (derecha) CuO/ZrO_2 .

La evolución de la conversión durante los ciclos de oxidación y reducción de los distintos materiales ha sido analizada y los resultados se muestran en la figura 4.4 (a y b). En concreto, la figura 4.4 (a) presenta ejemplos de las curvas de conversión durante la oxidación de materiales con distintos contenidos en Cu y soportes para los ciclos de reacción 20 y 100. Con respecto al ciclo 20 para materiales sobre Al_2O_3 , se han observado leves diferencias en la pendiente de las curvas de oxidación dependiendo de la ruta de síntesis del material. De este modo, se percibe una pequeña segunda pendiente en la conversión de oxidación en el caso de todos los materiales soportados sobre Al_2O_3 exceptuando aquellos preparados vía COP. Esas diferencias resultan más evidentes en el ciclo 100, y las curvas de oxidación para los materiales sintetizados mediante DP y MM, aunque mostraron un comportamiento similar a lo largo de los ciclos, sugieren que podría haber varias especies reaccionando en los materiales debido a un cambio algo más acusado en la pendiente de la curva de conversión para valores por encima de 0.9. Este aspecto estaría probablemente asociado con la formación de pequeñas cantidades de CuAl_2O_4 durante el transcurso de la reacción de oxidación. Finalmente, el material preparado mediante SD sobre Al_2O_3 ha mostrado una caída significativa entre los ciclos 20 y 100 en la velocidad de reacción durante la oxidación. La forma de la curva de conversión para este material, podría indicar que el fenómeno de difusión comienza a ser importante durante la oxidación de este tipo de material ya que la forma de la curva se asemeja a las curvas de oxidación de materiales en los que se ha producido un colapso de la estructura química del material. Esto es debido a que el contenido de material inerte en el sólido no es lo suficientemente elevado para proporcionar al material una alta estabilidad química a largo plazo y se producen tensiones mecánicas entre la fase activa y el soporte. Hace algunos años, algunos autores evaluaron materiales con 100% CuO y observaron un rápido descenso en la estabilidad química como resultado de un fallo en la estructura química de los materiales [67]. De esta forma, los cambios ocasionados en la estructura química de materiales con alto contenido en Cu tras los ciclos pueden dificultar el

acceso del O_2 a los sitios activos de Cu, lo que haría que la difusión del gas pudiera a llegar a ser importante durante la reacción de oxidación. En cualquier caso, las curvas de oxidación de los ciclos 20 y 100 del material con 65% en peso de Cu sobre Al_2O_3 sintetizado vía COP resultaron altamente repetitivas. Centrándonos en el uso de $MgAl_2O_4$ como soporte, de igual modo que para los soportados sobre Al_2O_3 , los materiales con contenidos en Cu hasta el 65% en peso presentaron prácticamente curvas de conversión idénticas para los ciclos 20 y 100, mientras que un aumento en la carga de Cu en el sólido (70% en peso) significó un incremento en el tamaño de los cristales de CuO lo que afectó ligeramente a la estabilidad de la estructura del material, y la velocidad de reacción comenzó a ralentizarse con el transcurso de los ciclos. Con respecto a los materiales sobre ZrO_2 , y en línea con los valores de OTC representados en la figura 4.3 para este tipo de materiales, se observó una velocidad de reacción de oxidación lenta para el material con el mayor contenido en Cu desde los primeros ciclos, y a lo largo del transcurso de los ciclos sólo el material con un contenido en Cu menor al 50% mantuvo su reactividad.

Por otra parte, las curvas de conversión de reducción para los distintos materiales en el ciclo 100 se muestran en la figura 4.4 (b) agrupadas por material empleado como soporte. El primer minuto que aparece en esas curvas se corresponde con el minuto de purga de N_2 en la TGA. Durante ese período se observa una pérdida mínima en el peso de las muestras lo que significa que el fenómeno CLOU no tendría lugar bajo las condiciones de operación utilizadas. Tras ese primer minuto, una corriente con 20% vol de H_2 en N_2 se hace pasar a través de la muestra, obteniéndose curvas de conversión de reducción muy similares para todos los materiales probados independientemente del material usado como soporte o método de síntesis, y alcanzando conversión completa en menos de 1 minuto. Un aspecto a señalar es que en el caso de materiales sobre Al_2O_3 preparados mediante SD, en concordancia con los resultados obtenidos para las curvas de oxidación, la velocidad de reacción durante la reducción fue algo menor que para materiales sobre Al_2O_3 preparados mediante otras rutas de síntesis.

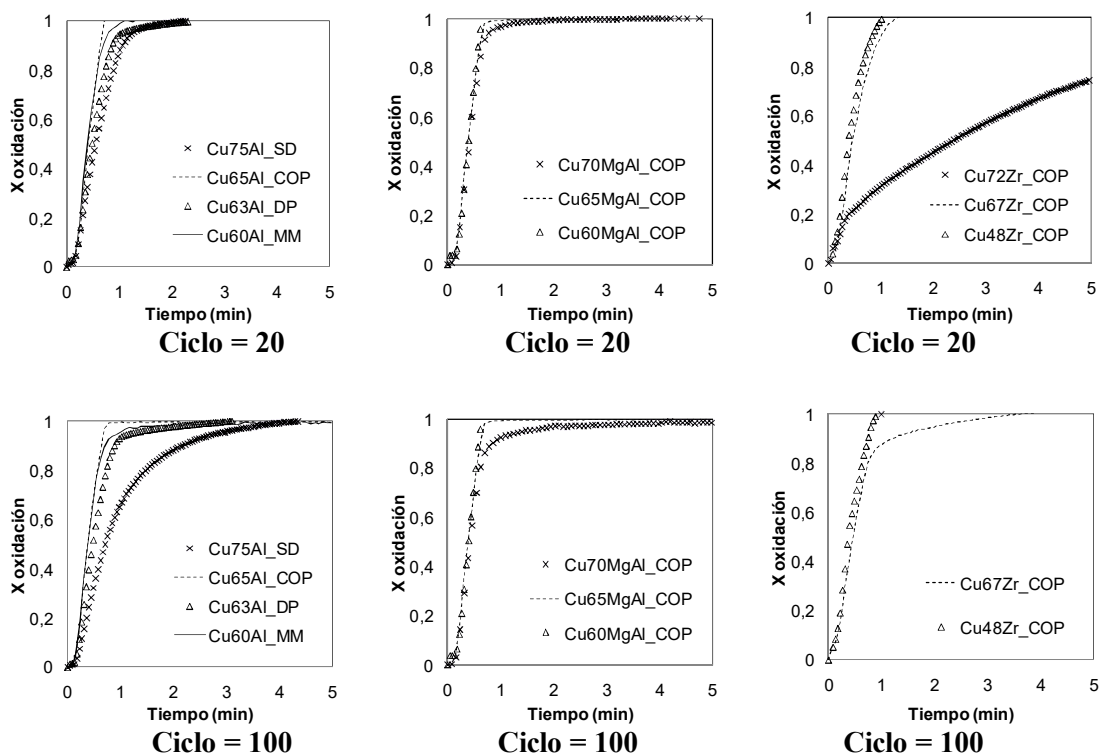
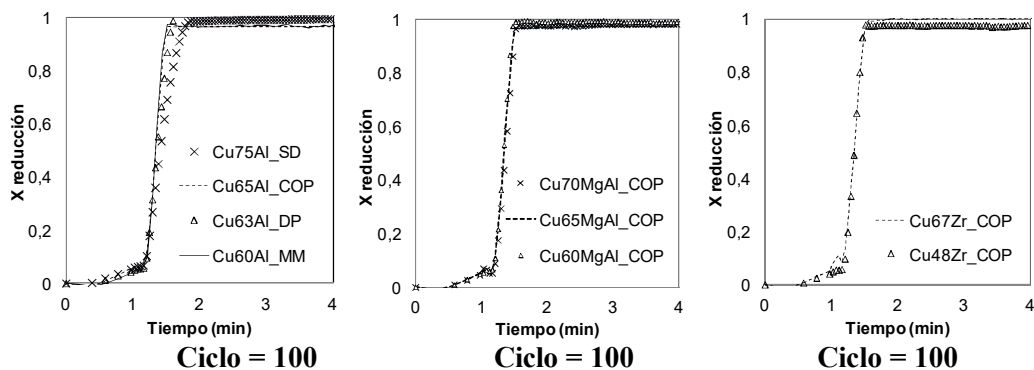
a) Oxidación**b) Reducción**

Figura 4.4.: a) Curvas de conversión de oxidación en diferentes ciclos obtenidas para los materiales de Cu en función del material utilizado como soporte ($T=870^{\circ}\text{C}$, 20vol% O_2 , ciclos = 20 y 100): (izquierda) Al_2O_3 , (centro) MgAl_2O_4 , (derecha) ZrO_2 . **b)** Curvas de conversión de reducción obtenidas para los materiales de Cu en función del material utilizado como soporte ($T=870^{\circ}\text{C}$, 20vol% H_2 , número de ciclo=100): (izquierda) Al_2O_3 , (centro) MgAl_2O_4 , (derecha) ZrO_2 .

A la vista de los resultados de caracterización, los valores de OTC experimentales y las curvas de conversión obtenidas mediante ciclos en TGA, parece ser que materiales de CuO sobre Al_2O_3 y MgAl_2O_4 con contenidos en Cu entre 60 y 65% en peso de Cu podrían ser candidatos apropiados para el proceso Ca/Cu en términos de estabilidad química. En este punto, los materiales soportados sobre ZrO_2 han sido descartados como materiales óptimos para este proceso debido a su rápida pérdida de estabilidad química para contenidos de Cu mayores al 50% y materiales con contenidos de Cu menores introducirían un exceso de fracción inerte en el reactor lo que afectaría negativamente al balance de energía neto del proceso [25]. Por lo tanto, con respecto al uso de ZrO_2 como soporte, una mayor investigación sería necesaria en la ruta de síntesis, probablemente reduciendo la temperatura de calcinación, con la finalidad de obtener la estructura t- ZrO_2 en el sólido final. Sin embargo, el proceso Ca/Cu tiene lugar a temperaturas elevadas y la formación de m- ZrO_2 a partir de t- ZrO_2 durante la operación también sería posible, por lo que es preferible evitar la utilización de este soporte en este tipo de procesos.

En vista de los resultados obtenidos, se consideró que la técnica de co-precipitación era una ruta adecuada para producir materiales altamente estables a largo plazo bajo las condiciones requeridas en el proceso Ca-Cu. En este sentido, materiales con 65% en peso de Cu sobre Al_2O_3 y MgAl_2O_4 respectivamente, fueron los materiales de mayor contenido en Cu que mostraron pérdidas máximas del 1% en el valor de OTC tras 100 ciclos de operación en TGA. Además, el análisis SEM realizado para este tipo de muestras, mostró una dispersión homogénea del CuO sobre el material soporte como se puede observar en la Figura 4.5 que representa las imágenes SEM de muestras frescas oxidadas de ambos materiales en una escala de 10 μm . Las zonas más claras en la imagen están relacionadas con la presencia de Cu mientras que, las zonas más oscuras indican la presencia de Al y/o Mg respectivamente. Cabe destacar que en ambos casos las partículas de Cu presentaron un menor tamaño que las del material usado como soporte, siendo las de MgAl_2O_4 las de tamaño más pequeño. En esta figura también se puede apreciar una distribución homogénea de las diferentes especies atómicas a lo largo del material, para las dos muestras analizadas.

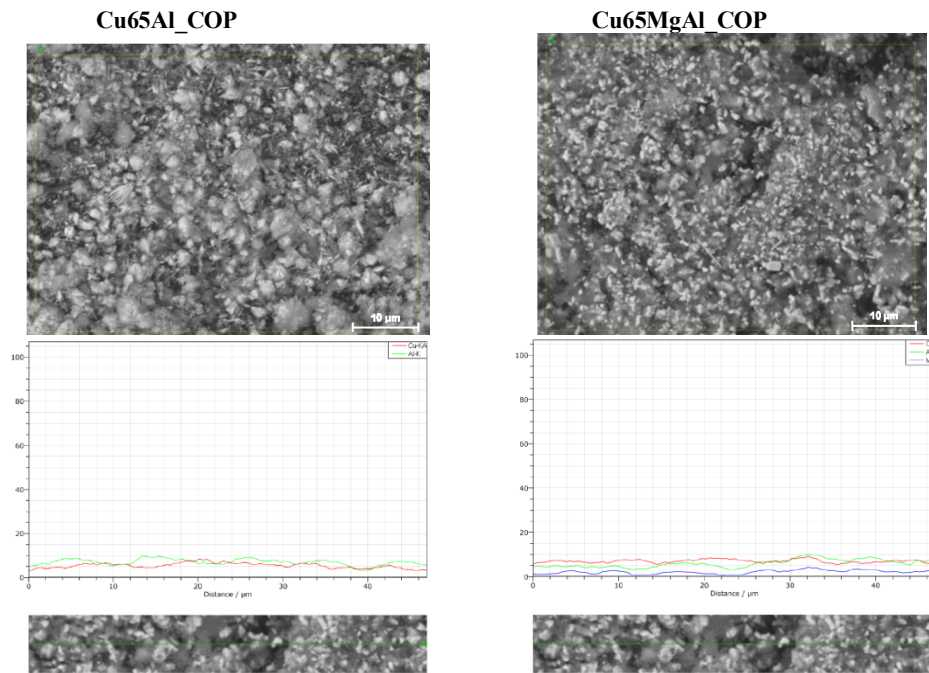


Figura 4.5. Imágenes SEM images de los materiales seleccionados en forma de polvo.

4.1.2.2.2. Pellets

Una vez seleccionados los materiales basados en Cu en forma de polvo, se peletizaron para analizar su estabilidad mecánica. Además el material de mayor contenido en Cu (70% en peso) sobre MgAl_2O_4 preparado mediante COP también se peletizó para estudiar el efecto de la carga de Cu en la evolución de la estabilidad mecánica con el transcurso de los ciclos y así determinar el límite de Cu que puede contener este tipo de materiales. Asimismo, se prepararon tres tipos de pellets a partir del material Cu65Al_COP en polvo (P_Cu65Al_COPa, P_Cu65Al_COPb, P_Cu65Al_COPc) con diferentes densidades y durezas. En este caso, se añadieron pequeñas cantidades de aglutinante para la preparación de los diferentes pellets de Al_2O_3 , razón por la que el contenido de Cu global de esos pellets disminuye ligeramente (en torno al 60% en peso de Cu) con respecto al de los pellets de MgAl_2O_4 en los que no se añadió ningún aglutinante. En la tabla 4.3 se detallan los diferentes pellets sintetizados así como las características físico-químicas de los mismos.

Tabla 4.3. Características de los pellets soportados sobre Al_2O_3 y MgAl_2O_4 respectivamente, preparados mediante COP.

Referencia	Material de origen	d = h (m)	ρ (kg m ⁻³)	% en peso Cu	ε (%)	OTC (mgO mg solid ⁻¹)
P_Cu65Al_COP_a	Cu65Al_COP	$3.3 \cdot 10^{-3}$	2240	60.2	48	0.149
P_Cu65Al_COP_b	Cu65Al_COP	$3.3 \cdot 10^{-3}$	2900	57.5		0.143
P_Cu65Al_COP_c	Cu65Al_COP	$3.3 \cdot 10^{-3}$	2540	58.8		0.148
P_Cu70MgAl_COP	Cu70MgAl_COP	$3.0 \cdot 10^{-3}$	2160	69.0		0.174
P_Cu65MgAl_COP	Cu65MgAl_COP	$3.0 \cdot 10^{-3}$	2250	64.8	43	0.160

Como se puede apreciar en la tabla 4.3, los valores de porosidad de pellets oxidados han disminuido con respecto a los materiales en forma de polvo oxidados (P_Cu65Al_COP_a = 48% y P_Cu65MgAl_COP = 43%), sin embargo estos valores se consideran dentro del rango esperado para este tipo de materiales.

Análisis SEM y EDX de pellets frescos

Para determinar la homogeneidad de los diferentes pellets, se les realizó un corte de forma transversal y se realizó un análisis SEM-EDX de cada uno de ellos. Fotografías, imágenes SEM y figuras EDX pertenecientes a dos pellets sobre distintos soportes (P_Cu65Al_COP y P_Cu65MgAl_COP) se recogen en la figura 4.6. El análisis EDX aplicado al diámetro de los pellets ha revelado una dispersión homogénea de los iones presentes Cu^{2+} , Al^{3+} y Mg^{2+} en ambos casos. En la representación obtenida mediante análisis EDX para los elementos de Cu y Al de forma individual, se puede apreciar una distribución uniforme de los elementos en la dirección transversal de los pellets.

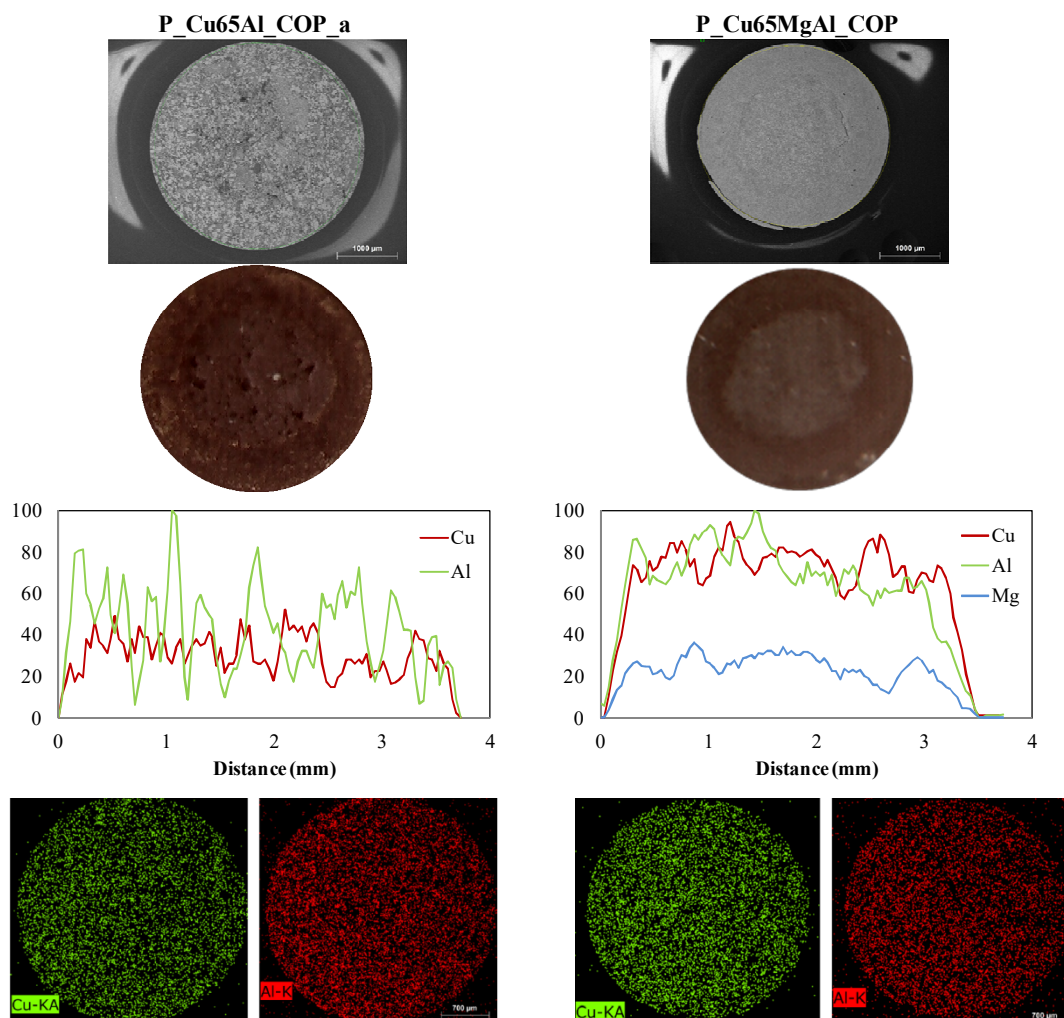


Figura 4.6. Análisis SEM y EDX de los pellets frescos: imágenes SEM (primera fila), fotografías (segunda fila) y figuras EDX (tercera y cuarta filas).

Análisis de la estabilidad química

La evolución de la capacidad de transporte de oxígeno con el número de ciclos de reacción ha sido evaluada en la TGA mencionada con anterioridad (ver figura 3.4) para los diferentes pellets a 870 °C y 900 °C siguiendo un procedimiento similar al usado para los materiales en forma de polvo. En la figura 4.7 (a, izquierda) se muestran los valores de OTC obtenidos en 150 ciclos de reducción/oxidación para los pellets sobre Al_2O_3 y MgAl_2O_4 respectivamente, con contenidos de Cu en torno al 65% en peso. De acuerdo a esta figura, ambos pellets presentaron valores de OTC muy estables con pérdidas máximas de 5% en los últimos ciclos. Cabe destacar que los pellets presentaron valores de OTC similares a los obtenidos para material en polvo lo que significa que todo el Cu permanece activo durante las reacciones de reducción y oxidación y por

lo tanto, no se produce la formación de sitios de Cu inaccesibles en el interior del pellet con el transcurso de los ciclos en TGA. En el caso del pellet sobre Al_2O_3 el valor de OTC obtenido es algo menor que el del pellet sobre MgAl_2O_4 debido a la adicción del aglutinante como se ha mencionado en párrafos anteriores.

Atendiendo a las curvas de conversión de oxidación de los pellets soportados sobre Al_2O_3 para los ciclos 50 y 100 (figura 4.7 (a, centro y derecha)), se puede observar que todos los pellets alcanzaron conversión completa en menos de 4 minutos de reacción aunque se apreciaron pequeñas diferencias en la pendiente de las diferentes curvas. Esas diferencias han sido más relevantes durante el ciclo 50 siendo el pellet P_Cu65Al_COP_b el que presentó la menor pendiente, seguido del P_Cu65Al_COP_c. Además, esos pellets asociados con mayores valores de densidad presentaron velocidades de reacción ligeramente inferiores durante los primeros ciclos de reacción, lo que podría deberse a una disminución de la porosidad y por lo tanto, una dificultad algo superior para el acceso del O_2 a los sitios activos de Cu.

Sin embargo, la pendiente de la curva de conversión de oxidación de los tres pellets es prácticamente la misma en el ciclo 100 lo que significa que el oxígeno es capaz de acceder fácilmente hacia el interior del pellet a medida que los ciclos proceden. De la misma manera que para los materiales en forma de polvo, no se detectaron diferencias significativas entre las curvas de reducción de los diferentes pellets ya que dichas curvas resultaron altamente repetitivas en término de número de ciclos y la reducción ocurrió muy rápida.

A la vista de los resultados de estabilidad química obtenida para los pellets sobre Al_2O_3 , un estudio similar se llevó a cabo para el pellet con 65% en peso de Cu sobre MgAl_2O_4 . Además, la estabilidad mecánica del pellet con 70% Cu sobre MgAl_2O_4 ha sido también evaluada. En la figura 4.7 (b, izquierda) se ha representado la evolución de los valores de OTC obtenidos durante más de 150 ciclos para los materiales sobre MgAl_2O_4 . Los valores de OTC para el pellet con 65% en peso de contenido en Cu han sido altamente estables a lo largo de 100 ciclos de reducción-oxidación tanto a 870 °C como a 900 °C sin embargo, se puede apreciar claramente la disminución en los valores de OTC del pellet con un 70% de Cu que ha disminuido lenta y progresivamente desde el ciclo 1 hasta el 150. Luego, parece que hay un valor límite en el contenido en Cu que permite la obtención de materiales altamente estables y dicho valor se ha encontrado en torno a 70% en peso de Cu para los soportes Al_2O_3 y MgAl_2O_4 . Esto se ha asociado con el incremento del tamaño de cristal de las diferentes fases a distinta velocidad de crecimiento, lo que causa tensiones entre las diferentes fases del material cristal y puede generar grietas en el material [117] tras largos períodos de operación. Este aspecto junto con la disminución de la dureza del pellet debido a la reducción del contenido en espínela [118], que se

requiere en una proporción determinada para mejorar las propiedades mecánicas del pellet, hace que exista un máximo de contenido en Cu en los materiales que determine la obtención de materiales altamente estables. La evolución de conversión de oxidación para los pellets sobre MgAl_2O_4 en los ciclos 50 y 150 se ha representado en la figura 4.7 (b, centro y derecha). Como se puede observar la velocidad de reacción para el pellet con un contenido en Cu del 70% en peso ha disminuido ya en gran medida con respecto al pellet con un 65% de Cu en peso en el ciclo 50, y esta evidencia se hace más notoria a medida que los ciclos avanzan.

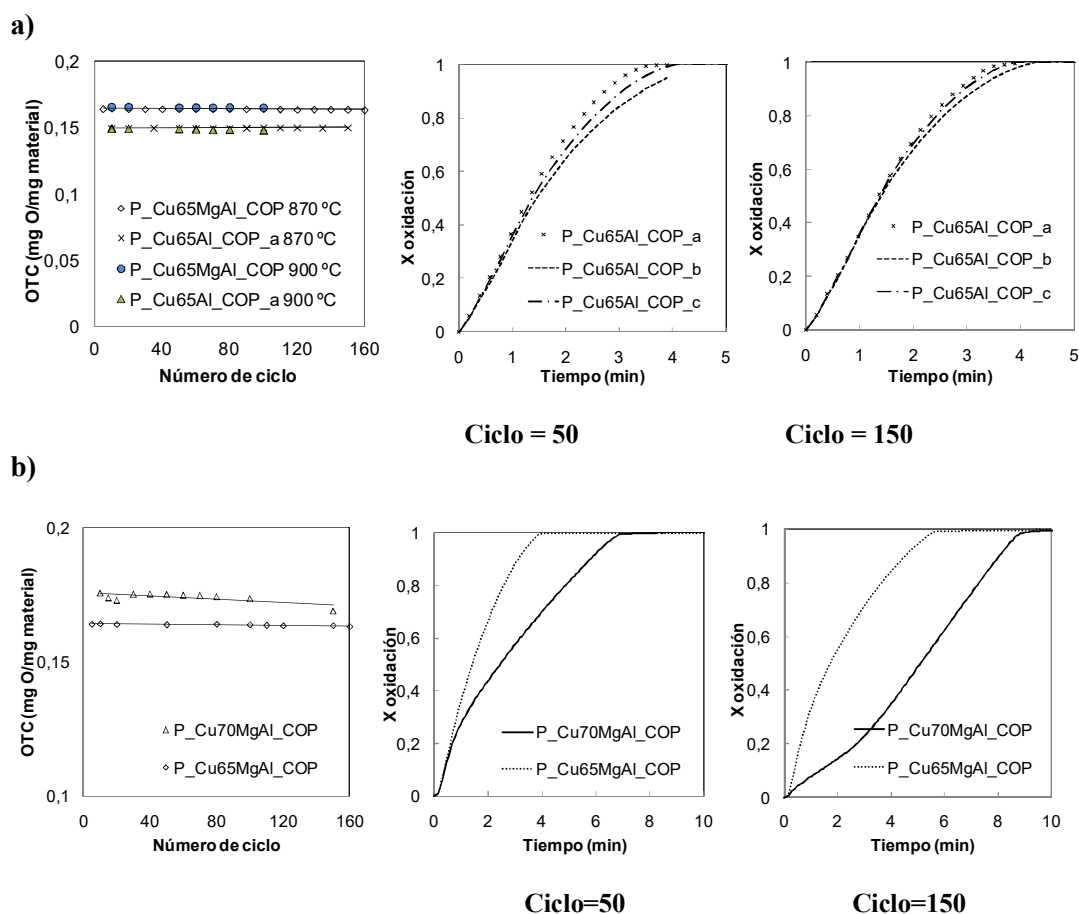


Figura 4. 7: a) Izquierda: Evolución de la OTC para pellets con contenido en Cu en torno al 65% Cu preparados mediante co-precipitación sobre Al_2O_3 y MgAl_2O_4 a lo largo de 150 ciclos de reducción-oxidación. **Derecha:** Curvas de oxidación de pellets con distinta densidad soportados sobre Al_2O_3 para 20%vol. O_2 a 870°C (ciclos = 50 y 150); **b) Izquierda:** Evolución de la OTC para pellets sobre MgAl_2O_4 con 65% y 70% Cu en 150 ciclos de reducción-oxidación. **Derecha:** Curvas de oxidación de pellets sobre MgAl_2O_4 para 20vol% O_2 a 870°C: (izquierda) ciclo = 50, (derecha) ciclo = 150.

Por otra parte, la evolución de la conversión de reducción para los pellets sobre Al_2O_3 aparece recogida en la figura 4.8. En esta figura, el primer minuto se corresponde con la entrada de N_2 en el sistema. Es importante mencionar, que en caso de las curvas de conversión de reducción de los diferentes pellets con los ciclos, tanto en Al_2O_3 como en MgAl_2O_4 , no se han observado cambios tan evidentes entre ellas como los obtenidos durante la oxidación.

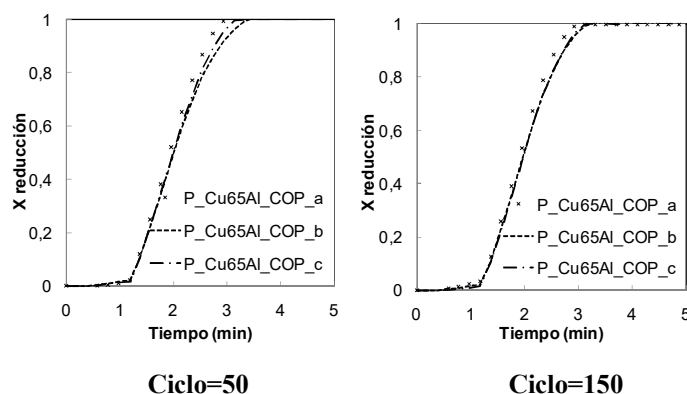


Figura 4.8. Curvas de oxidación de pellets con distinta densidad soportados sobre Al_2O_3 para 20%vol. H_2 a 870°C (ciclos = 50 y 150).

Estudio de resistencia mecánica de pellets

Finalmente, se realizó un estudio para analizar la resistencia mecánica de los pellets preparados vía COP sobre Al_2O_3 (oxidados y reducidos) tras diferente número de ciclos en TGA. La resistencia a la compresión ('horizontal crushing strength' HCS, siglas en inglés) para los tres pellets con diferente densidad se determinó utilizando el dinamómetro que se detalla en el apartado 3.2.4 del Capítulo 3, tras diferente número de ciclos (1, 10, 50, 75, 100, 200), con muestras oxidadas y reducidas de los mismos. Los valores de HSC obtenidos para pellets oxidados y reducidos se han representado en la figura 4.10 (a). Los resultados obtenidos muestran una tendencia progresiva de aumento de HCS para pellets oxidados durante los 35 - 45 primeros ciclos, alcanzando valores por encima de 55 N en el ciclo 35 en todos los casos. Tras este período, durante los ciclos 60 - 100 dos de los pellets (P_CuAl_COP_b y P_CuAl_COP_c) perdieron resistencia hasta situarse en valores cercanos a 60 N mientras que uno de los pellets (P_CuAl_COP_a) mantuvo valores similares. De esta forma, el pellet P_Cu65Al_COP_b, caracterizado por poseer una mayor densidad, ha mostrado los mayores valores de HCS (hasta 80 N aproximadamente en el ciclo 50) sin embargo se ha observado una caída rápida en dichos valores a partir del ciclo 50 en adelante tanto en forma oxidada como reducida.

Por otro lado, los pellets reducidos presentaron en los primeros ciclos una mayor resistencia que los pellets oxidados y aunque el pellet de mayor densidad tuvo una rápida caída de los valores de HCS, los otros pellets mantuvieron valores similares durante 80 ciclos.

En vista de los resultados obtenidos a través del estudio de resistencia mecánica, se concluyó que el pellet con menor densidad (P_Cu65Al_COP_a) presenta el mejor comportamiento mecánico tras múltiples ciclos de reacción. Los valores de HCS obtenidos para este pellet en forma oxidada y reducida a lo largo de 175 ciclos se han añadido en la figura 4.10 (b). Este pellet de menor densidad, se asocia con un mayor valor de porosidad lo que permite disminuir la tensión causada por el choque térmico producido tras los ciclos. Es interesante también destacar la similitud entre los valores de HCS obtenidos para este pellet en forma oxidada y reducida durante el transcurso de los ciclos, lo que es un aspecto muy importante de cara a desarrollar materiales basados en Cu con alta estabilidad mecánica bajo condiciones reductoras y oxidantes a temperaturas elevadas.

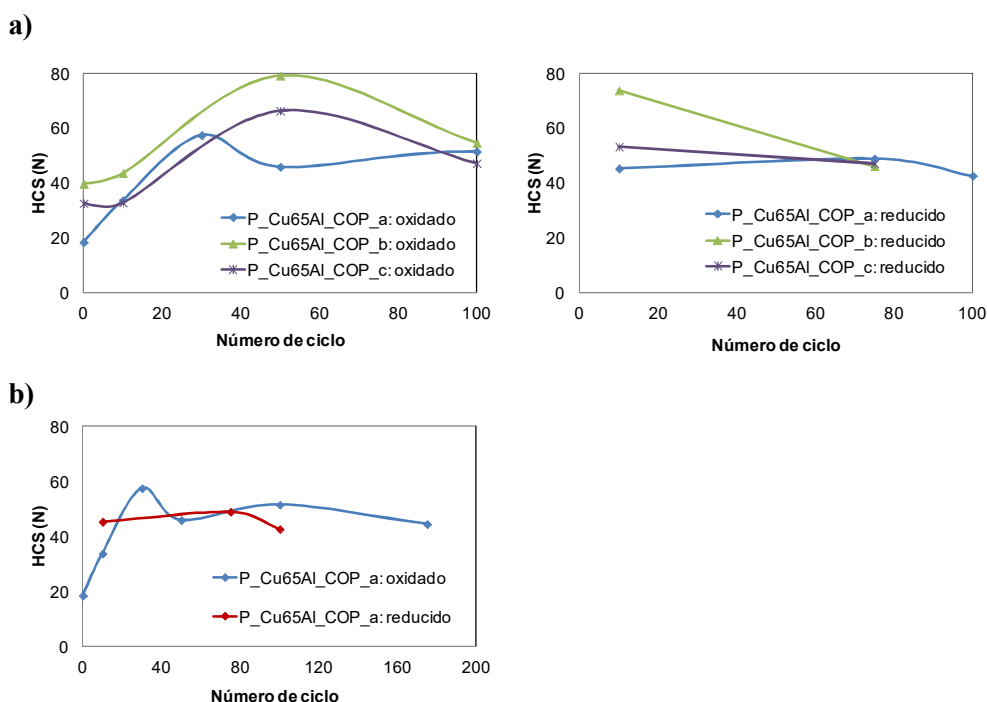


Figura 4.10: a) Evolución de los valores HCS en 100 ciclos para pellets oxidados (izquierda) y reducidos (derecha); b) Comparación de los valores de HCS para el pellet P_Cu65Al_COP_a oxidado y reducido a lo largo de 175 ciclos.

Una vez seleccionado el pellet sobre Al_2O_3 con mejor comportamiento químico y mecánico, se llevó a cabo el análisis SEM de dos pellets tipo P_Cu65Al_COP_a probados tras 100 ciclos de reducción-oxidación en TGA a dos temperaturas diferentes (870 °C y 900 °C) con el fin de verificar la estabilidad mecánica de este material. En la figura 4.11 se puede apreciar que a pesar de que aparecieron pequeñas áreas con mayor concentración de Al (zonas grisáceas) y Cu (zonas blanquecinas), ambas fases se encontraban homogéneamente dispersas en la totalidad del pellet. Por otra parte, se observó también que el incremento de la temperatura de operación en TGA hasta 900 °C tuvo como resultado un aumento de la porosidad en el material.

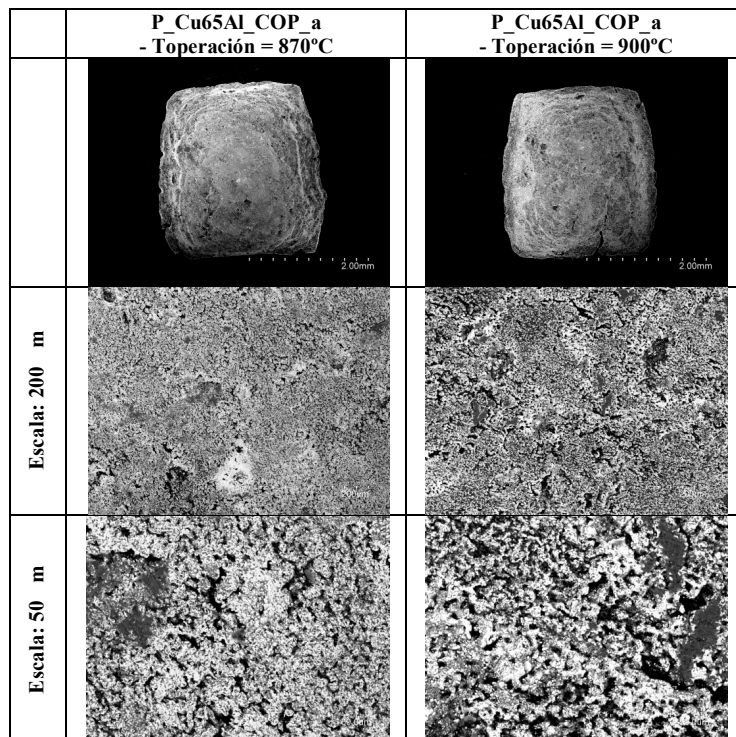


Figura 4.11. Análisis SEM del pellet P_Cu65Al_COP_a tras 100 ciclos en TGA a 870 °C (izquierda) y 900 °C (derecha).

A pesar de que los dos materiales con contenido en Cu 65% sobre Al_2O_3 y MgAl_2O_4 sintetizados mediante co-precipitación presentaron una alta estabilidad química así como unas propiedades estructurales y texturales adecuadas para el proceso, se decidió seleccionar el pellet sobre Al_2O_3 para realizar las pruebas de validación del ciclo completo Ca-Cu en lecho fijo debido a su disponibilidad, ya que este material fue proporcionado por la empresa Johnson Matthey que cuenta con el equipamiento necesario para preparar mayores cantidades de sólidos y dispone de sistemas de peletización industriales, así como por el menor coste del Al_2O_3 frente al MgAl_2O_4 .

4.2. SORBENTE DE CaO

Para el desarrollo de la campaña experimental llevada a cabo en lecho fijo que se describe en el Capítulo 6, se seleccionó un material sintético formado por $\text{CaO-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ como sorbente. Aunque el desarrollo de sorbentes sintéticos no entra dentro de los objetivos de esta tesis doctoral, la síntesis de distintos sorbentes fue realizada en paralelo por miembros del mismo grupo de Investigación ya que se englobaba también dentro de uno de los planes de trabajo del Proyecto Europeo ASCENT en el que se enmarca también el desarrollo de esta tesis.

El material seleccionado fue sintetizado a partir del procedimiento de mezcla mecánica seguido de un proceso de aglomeración, y finalmente una etapa de calcinación. Se utilizaron caliza natural y cemento aluminato de calcio como materias primas para realizar la síntesis de dicho sorbente. En primer lugar, se molió caliza natural ($d_p < 75 \text{ }\mu\text{m}$) que fue posteriormente calcinada durante 2 horas a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, produciendo un 55,59% en peso de residuo sólido. Esta caliza calcinada tiene como componentes principales: 97,85% en peso de CaO, 0,19% en peso de MgO y 1,92% en peso de Na_2O . Por otra parte, el cemento aluminato de calcio es un producto comercial proveniente de la industria cementera y compuesto principalmente por óxidos de calcio, aluminio y hierro. La ruta de síntesis se basa en la reacción a alta temperatura del CaO con el Al_2O_3 del cemento aluminato de calcio para formar $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, que dota al material de estabilidad química y mecánica [39, 119]. El sorbente fue preparado por mezcla en un aglomerador de cizalla de 10% en peso de cemento aluminato de calcio con caliza natural calcinada, añadiendo al mismo tiempo y gota a gota una disolución acuosa de polietilenglicol. Durante la experimentación se utilizaron dos fracciones de partículas de tamaño diferente, la menor de ellas ($100 - 200 \text{ }\mu\text{m}$) se utilizó para los experimentos realizados en el micro reactor de lecho fijo detallado en el apartado 3.3.2 mientras que la de mayor tamaño ($600 - 1000 \text{ }\mu\text{m}$) se empleó en los experimentos llevados a cabo en la planta que consta de un reactor de lecho fijo que aparece en el apartado 3.3.3 del Capítulo 3.

En primer lugar, se llevó a cabo un análisis XRD del sorbente calcinado observándose la presencia de CaO y $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ como era esperado (ver figura 4.12).

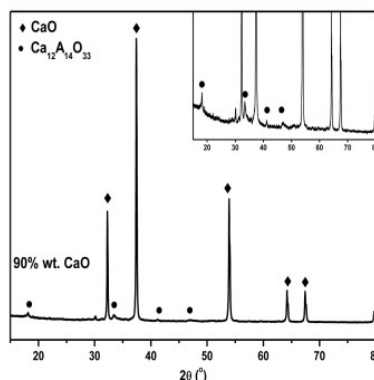


Figura 4.12. Análisis XRD para la muestra de sorbente fresco calcinado.

Además, el área superficial específica, la densidad, la porosidad y el tamaño medio de poro del mismo han sido determinado mediante las técnicas descritas en el capítulo 3, los resultados se detallan en la tabla 4.4. En vista de estos resultados, se puede afirmar que el sorbente es un material macroporoso (tamaño medio de poro de 80 nm) con unas propiedades texturales que no difieren en gran medida de las de una caliza natural en términos de porosidad, área superficial específica y densidad [120].

Tabla 4.4. Principales propiedades texturales del sorbente.

	ρ (g/cm ³)	ε partícula	S_{BET} (m ² /g)	Media de tamaño de poro (μm)
CaO-Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	2,71	0,48	16	80

La capacidad de captura de CO₂ así como la reactividad hacia la reacción de carbonatación por parte del sorbente han sido analizadas ya que son dos parámetros fundamentales que tienen que ser estudiados para comprobar que el material es capaz de sostener las reacciones involucradas en el proceso Ca-Cu. De este modo, la evolución de la capacidad de captura de CO₂ del sorbente con los ciclos se analizó en la TGA descrita en apartado 3.3.1.1 del Capítulo 3 en condiciones típicas del proceso. Así, se realizaron ciclos consecutivos consistentes en 15 min de carbonatación a 650 °C con un 15 %vol. CO₂/15%vol. H₂O en aire, seguidos de un período de calcinación a 850 °C con un 70 %vol. CO₂ en aire. La figura 4.13(a) muestra la evolución de la capacidad de captura de CO₂ del sorbente con el número de ciclos. Se realizaron hasta 100 ciclos de reacción para determinar la estabilidad de los materiales, obteniéndose un valor de captura 0,2 g CO₂/g material calcinado a largo plazo. Este dato es 3,5 veces mayor a la capacidad de captura de CO₂ que presenta el CaO proveniente de una caliza natural [66]. Además, se incluye en la figura la curva teórica que permite predecir la evolución de la captura de CO₂ por parte del sorbente (X_{sorb} , expresada como g CO₂/g sorbente calcinado) con el

número de ciclos (N) y que viene dada por la expresión (4.1), donde k es la constante de desactivación del sorbente y tiene un valor de 0,5, y X_r es la capacidad residual del sorbente para un número infinito de ciclos y presenta un valor de 0,17 [29].

$$X_{sorb} = \frac{1}{\frac{1}{(1-X_r)} + kN} + X_r \quad (4.1)$$

Por otro lado, la cinética aparente de carbonatación fue determinada mediante experimentos realizados en TGA a 650 °C con un 10%vol. CO_2 en aire. La figura 4.13(b) muestra la evolución de la conversión molar de CaO con el tiempo para un 2º ciclo de carbonatación. A partir de la curva de conversión experimental, se ha determinado el valor de la constante de carbonatación (k_{carb}) de acuerdo a la expresión (4.2) en 2160 h^{-1} . En dicha ecuación, X_{max} representa la máxima conversión alcanzada de CaO , X es la conversión de CaO en un ciclo determinado, P^q es la presión total del sistema, v_{CO_2} es la fracción molar de CO_2 en la fase gas y $v_{\text{CO}_2,eq}$ es la fracción molar de CO_2 en la fase gas en el equilibrio. Este valor parece adecuado para generar durante la etapa A curvas de ruptura bien definidas, de acuerdo con los resultados experimentales publicados en bibliografía [41], así como de modelado de la etapa SER [53].

$$\frac{dX_{carb}}{dt} = \frac{k_{carb}}{P^q} (X_{max} - X)(\vartheta_{\text{CO}_2} - \vartheta_{\text{CO}_2,eq}) \quad (4.2)$$

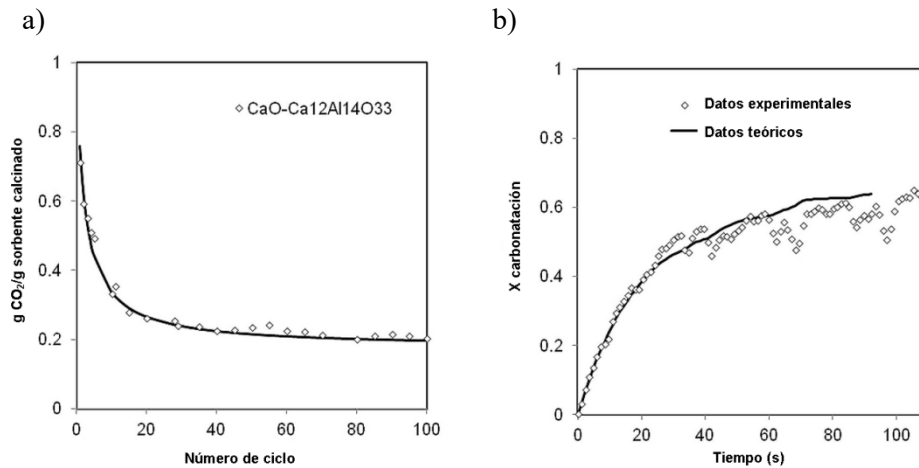


Figura 4.13. a) Evolución de la capacidad de captura de CO_2 del sorbente con el número de ciclos de reacción.

b) Evolución de la conversión molar de CaO con el tiempo (2º ciclo). Los datos experimentales se han representado con símbolos y los datos teóricos con líneas continuas.

4.3. CATALIZADOR

En cuanto al catalizador seleccionado para el desarrollo de la experimentación, este fue un catalizador comercial de reformado (HIFUEL® R110) fabricado por la empresa Johnson Matthey. Se trata de un catalizador basado en Ni soportado sobre CaAl_2O_4 típicamente utilizado en procesos de reformado de CH_4 con vapor. El contenido en Ni de este material, fue determinado mediante análisis elemental, y se sitúa entre 15,9 y 20% en peso. Este material se encuentra disponible en forma de pellet, y por lo tanto, fue triturado y tamizado en dos fracciones de tamaño diferentes (100 - 200 μm para la experimentación en micro reactor y 600 - 1000 μm para la experimentación en planta de lecho fijo).

El catalizador fresco ha sido caracterizado mediante análisis TPR para identificar las principales temperaturas de las especies reducibles presentes en el material. Además, se llevó a cabo un análisis XRD para determinar las fases cristalinas presentes así como el tamaño medio de cristal de las mismas. La figura 4.14(a) muestra el patrón XRD para una muestra de catalizador reducido, en la que se ha podido identificar los picos característicos de las fases de Ni, Al_2O_3 y $\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$, obteniéndose un tamaño de cristal de Ni de 9 nm.

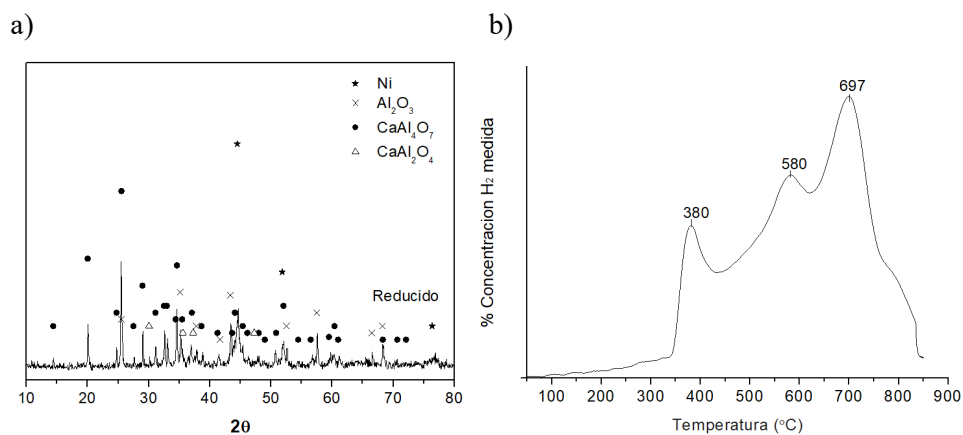


Figura 4.14. a) Análisis XRD para la muestra de catalizador fresco reducido. b) Análisis TPR del catalizador fresco reducido.

En la figura 4.14(b), aparecen los resultados del análisis TPR del catalizador fresco. Se han observado tres picos principales asociados con la reducción de diferentes especies. En concreto, el pico en torno a 340 °C está asociado con la reducción con el NiO unido débilmente a la estructura, comúnmente conocido como "níquel libre" [121]; el pico que se sitúa aproximadamente a 580 °C se puede atribuir a la monocapa bidimensional de NiO [122, 123] y

el pico que aparece a mayor temperatura (700 °C) sería ocasionado por la reducción del NiO en la interacción leve con el soporte formando la fase amorfa Ni-Ca-Al [122, 123].

Además, de igual forma que para el sorbente, el área superficial específica, la densidad, la porosidad y el tamaño medio de poro han sido determinados y los resultados se han recogido en la tabla 4.5. Se ha observado que el catalizador es un material mesoporoso (tamaño medio de poro de 14 nm) con un mayor valor de área superficial ($25 \text{ m}^2/\text{g}$) que el sorbente, aunque de menor porosidad (41%).

Tabla 4.5. Principales propiedades texturales del catalizador.

	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\epsilon_{\text{particula}}$	$S_{\text{BET}} \text{ (m}^2/\text{g)}$	Media de tamaño de poro (μm)
Catalizador de Ni	3,4	0,41	25	14

4.4. MATERIAL MIXTO Ca-Cu

A parte de los 3 materiales previamente mencionados empleados en la demostración del proceso Ca-Cu, se consideró la posibilidad de englobar tanto el material de Cu como el sorbente en un único material. De esta forma, se utilizó un compuesto de CuO funcionalizado basado en CaO (53 % en peso CuO, 22 % en peso de CaO y $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) sintetizado por IFE (Institute for Energy Technology, Norway) [124]. La ruta de síntesis de este material se basa en un método hidrotermal que emplea $\text{Ca}(\text{OH})_2$, AlOOH y CuO como precursores y que consiste en el siguiente procedimiento: se mezclan cantidades estequiométricas de las sustancias anteriores en isopropanol utilizando un agitador magnético para formar un compuesto homogéneo. Después se evapora el isopropanol mediante secado a 110 °C. Tras la evaporación del isopropanol, el material en forma de polvo se transfiere a un autoclave añadiendo agua desionizada en la relación en peso líquido/sólido de 3. La mezcla resultante se calienta hasta 150 °C durante 5 horas en un autoclave cerrado para la síntesis hidrotermal. Una vez ha finalizado la reacción hidrotermal, el producto obtenido en el autoclave se enfría y se seca a 110 °C. Posteriormente, el material se carbonató a 650 °C antes de ser aglomerado en una granuladora húmeda de alto cizallamiento. Como aglutinante se utilizó una solución de glicol de polietileno (PEG 4000) al 15 % en peso. Las partículas obtenidas se secaron a 110 °C durante la noche y se calcinaron al aire a 1000 °C durante 1 h para eliminar el aglutinante orgánico y sinterizar parcialmente el material compuesto granulado. Finalmente, los compuestos calcinados granulados se tamizaron a la fracción de tamaño de $0,8 < dp < 1$ mm.

4.4.1. Caracterización de material mixto fresco

Una muestra de material mixto fresco en forma calcinada y oxidada fue sometido a un análisis XRD con el fin de determinar las especies presentes en la estructura del material. En vista de la figura 4.15 es importante destacar que, como se esperaba, únicamente se detectó la presencia de las especies CuO, CaO y $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ en la estructura del material, no observándose la formación de ninguna especie intermedia entre Cu y Ca.

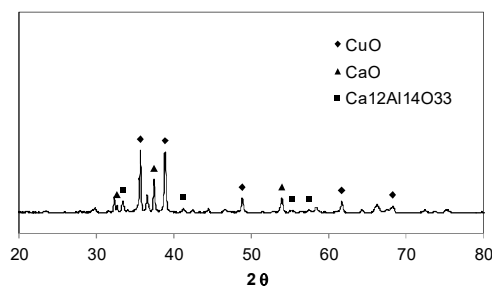


Figura 4.15. Análisis XRD de una muestra del compuesto mixto Ca-Cu calcinada y oxidada.

Además se analizó también la dispersión de los átomos en una partícula de material fresco (calcinado y reducido) mediante análisis SEM-EDX. Los resultados se recogen en la figura 4.16 y cómo se puede apreciar el análisis EDX mostró una dispersión homogénea a lo largo de toda la longitud del material para los iones Cu^{2+} y Ca^{2+} .

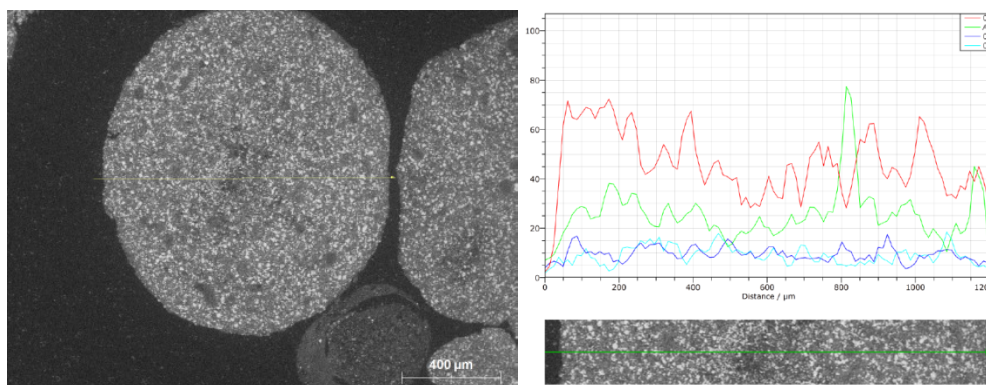


Figura 4.16. Análisis SEM - EDX de una particular fresco de $\text{CuO}_{53}\text{-CaO}_{22}\text{-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}25$.

El material fresco fue también caracterizado texturalmente (ver Tabla 4.6) encontrándose un 56%vol. de porosidad para el material en su forma calcinada y oxidada. Algunos autores han reportado que la adición de CuO en los materiales de CuO provoca una reducción significativa de la porosidad del material final [60, 62] y por lo tanto, el área superficial específica. Sin embargo, el material mixto estudiado en este trabajo presenta un valor de porosidad adecuado que no se aleja de los obtenidos para sorbentes de CaO [29] o materiales de Cu [125] desarrollados para el proceso Ca/Cu de forma individual. Por otro lado, los valores de área superficial específica y resistencia mecánica han sido determinados en $4 \text{ m}^2/\text{g}$ y 11 N respectivamente, mientras que el valor de densidad (4047 kg/m^3) se encuentra dentro del rango esperado para este tipo de materiales.

Tabla 4.6. Principales propiedades texturales del material mixto.

	ρ (kg/m ³)	ε partícula	S _{BET} (m ² /g)	Particle diameter (mm)	Resistencia mecánica (N)
Material mixto	4047	0,56	4	0,8 - 1	11

4.4.2. Evolución de la capacidad de captura de CO₂ y la OTC con los ciclos

La evolución de la capacidad de captura de CO₂ y la capacidad de transporte de oxígeno (OTC, siglas en inglés) para una muestra fresca de material se han evaluado con el transcurso de número de ciclos completos en la termobalanza descrita en el apartado 3.3.1.1. del Capítulo 3 siguiendo el procedimiento experimental que se detalla en el punto 3.3.1.3.1. En la figura 4.17 (a) y (b) se muestran los resultados obtenidos. En la figura 4.17 (a) se puede apreciar que a pesar de que el material no es capaz de capturar la cantidad de CO₂ esperada, desde el tercer ciclo hasta el 50, es posible cantidad la cantidad de CO₂ teórica manteniendo durante estos ciclos valores bastante estables en torno a 0,16 g CO₂/g muestra calcinada y reducida. Por otra parte, el valor de la capacidad de transporte de oxígeno (ver figura 4.17(b)) se estabilizó a largo plazo en aproximadamente 0,1 g O₂/g muestra calcinada y reducida, obteniéndose resultados similares en los 10 ciclos analizados a 875 y 900 °C. Estos resultados son muy interesantes desde el punto de vista de la estabilidad química del material, ya que se han obtenido valores de capacidad de captura de CO₂ y OTC muy estables tras 50 ciclos completos Ca-Cu, ya que en otros trabajos en los que se ha analizado el comportamiento de materiales mixtos de Ca-Cu en TGA en ciclos de carbonatación/oxidación/reducción/calcinación se ha encontrado una pérdida progresiva en la capacidad de captura de CO₂ de los materiales con los ciclos, operando a una menor temperatura (800 °C) durante la etapa de reducción/calcinación [59, 62-64].

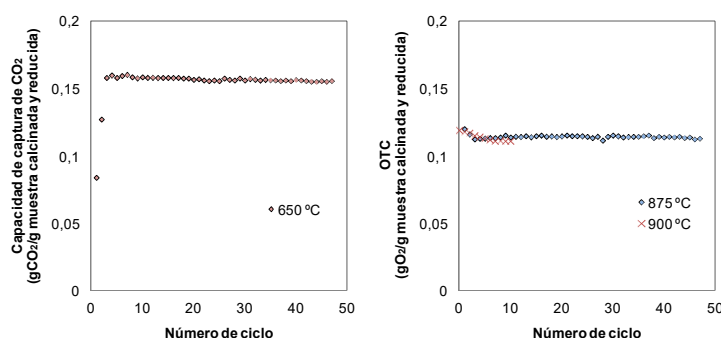


Figura 4.17. Capacidad de captura de CO₂ y valores OTC para el compuesto Ca-Cu a lo largo de 50 ciclos completos Ca-Cu.

4.4.3. Estabilidad química tras múltiples ciclos Ca-Cu en TGA

En este apartado se ha analizado la estabilidad química de una muestra fresca de material mixto con respecto a una muestra previamente utilizada en operación en reactor de lecho fijo (tras 3 ciclos consecutivos de la etapa A del proceso Ca-Cu) siguiendo el procedimiento experimental que se describe en el apartado 3.3.1.3.1. del Capítulo 3. En este sentido, las figuras que se presentan a continuación muestran la conversión que el material presentaría en las diferentes etapas del proceso. En la Figura 4.18 se ha representado la evolución de la conversión de carbonatación de la muestra de material fresco y usado en reactor de lecho fijo, tras aproximadamente 10 ciclos en TGA. Como se puede apreciar en la Figura 4.18(a), el material fresco presentó una conversión de CaO ligeramente menor durante los dos primeros ciclos de reacción, y tras este período de estabilización la capacidad de captura de CO₂ del material alcanzó valores bastante estables, siendo capaz de capturar en torno a 0,155 g CO₂/g muestra calcinada y reducida. Resultados similares para la conversión de carbonatación a largo plazo se han encontrado para el material que experimentó 3 ciclos SER previos en el reactor (Figura 4.18(b)), lo que puede observarse en la comparación de ambas muestras realizada para el ciclo 8 (Figura 4.18(c)).

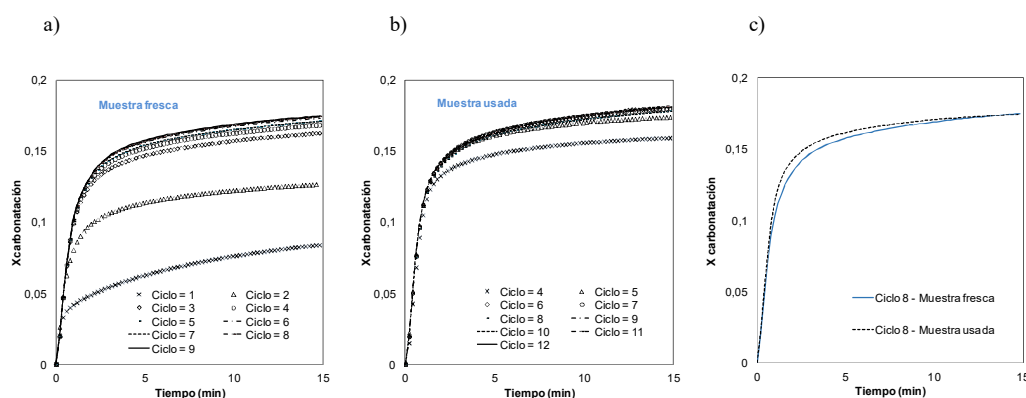


Figura 4.18. Comparación de la conversión de carbonatación para una muestra fresca y usada de material mixto durante el transcurso de ciclos completos Ca-Cu en TGA.

La figura 4.19 muestra la evolución de la conversión de oxidación del material fresco (figura 4.19(a)) y del material recogido tras pruebas en el reactor de lecho fijo (figura 4.19(b)). La capacidad de transporte de oxígeno se situó en valores similares, en torno a 0,09 mg O₂/mg muestra calcinada y reducida, para el mismo número de ciclos (ver figura 4.19(c)). En dicha figura, también puede observarse que la pendiente de las curvas de conversión de oxidación fue

prácticamente coincidente para ambas muestras y la OTC no sufrió variaciones significativas con los ciclos incluso en el caso de la muestra usada previamente en el reactor.

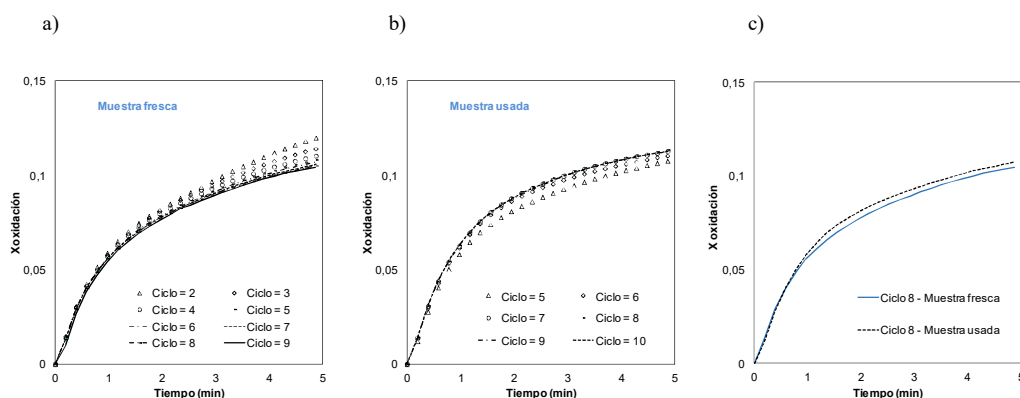


Figura 4.19. Comparación de la conversión de oxidación para una muestra fresca y usada de material mixto durante el transcurso de ciclos completos Ca-Cu en TGA.

Por otro lado, en la figura 4.20 se han representado las curvas de conversión de calcinación/reducción para las muestras fresca y usada en reactor. Como cabía esperar, debido a que durante los primeros ciclos realizados en la TGA el material no fue completamente convertido durante la reacción de carbonatación, en ambas muestras se observa una menor pérdida de peso durante la reacción de calcinación/reducción en los ciclos iniciales. Sin embargo, tras esos primeros ciclos, tanto la muestra fresca como la muestra usada en reactor se convirtieron por completo en menos de 2 minutos. Las curvas de conversión de calcinación/reducción obtenidas para el ciclo 8 (figura 4.20(c)) de reacción han sido similares para ambas muestras, sin influencia aparente de los ciclos en reactor en las curvas de conversión de calcinación/reducción al igual que en los casos anteriores.

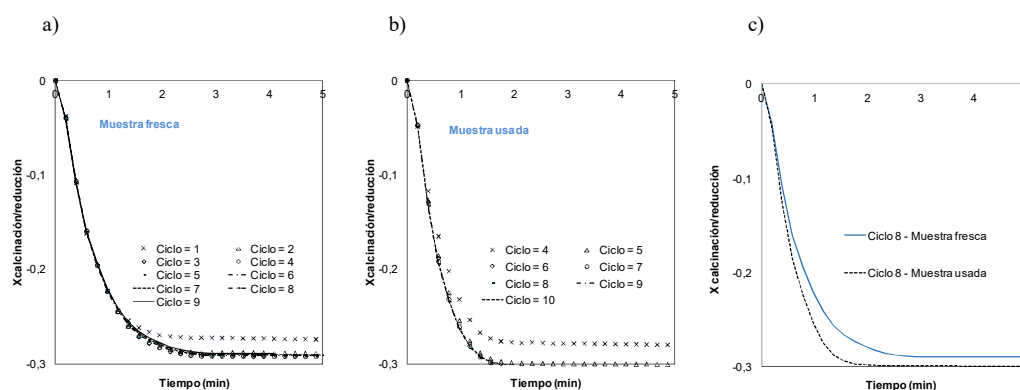


Figura 4.20. Comparación de la conversión de reducción/calcinación para una muestra fresca y usada de material mixto durante el transcurso de ciclos completos Ca-Cu en TGA.

Además, es importante destacar que en ninguna de las muestras estudiadas, incluso aquellas recogidas tras operación en reactor, se observaron signos de aglomeración o fragmentación después de realizar los ciclos completos Ca-Cu en TGA. Esto corroboraría el hecho de que el $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ actúa como material inerte dentro del material mixto y previene la sinterización del CaO como ha sido también sugerido por algunos autores [126, 127].

4.4.4. Caracterización de material mixto usado en TGA

La figura 4.21 muestra los resultados obtenidos mediante análisis XRD de muestras usadas en reactor y cicladas en la TGA. Las muestras han sido caracterizadas reducidas y parcialmente calcinadas (tras su uso en ciclos SER en reactor), calcinadas y reducidas (tras 10 y 50 ciclos en TGA) y carbonatadas y oxidadas (tras 10 y 50 ciclos en TGA). En cualquier caso, el análisis reveló que las únicas especies detectadas fueron Cu, CaO y $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ cuando el material se encontraba reducido y calcinado, y CuO, CaCO_3 y $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ cuando el material estaba oxidado y carbonatado. Así mismo, no se observó interacción entre las especies de Cu y Ca en ninguna de las muestras estudiadas tras los ciclos, ni tampoco entre Cu y/o Ca y el soporte inerte $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Este es un hecho significativo desde el punto de vista de la estabilidad química del material ya que otros autores que han sintetizado composites Ca-Cu han detectado la formación de Cu_2O tras ciclos en TGA [59, 61] o reactor de lecho fijo [60]. La formación de Cu_2O que se ha observado en esos trabajos tras los ciclos, indica que la reducción de CuO es parcialmente irreversible y la pérdida de la capacidad de oxidación del CuO con los ciclos es posible.

Además, no se ha detectado la formación de CuAl_2O_4 tras los ciclos de carbonatación/oxidación/calcinación/realizados al material mixto. Aunque como se ha comentado con anterioridad, algunos autores han reportado que los aluminatos de Cu serían totalmente reducibles [86], su ausencia en este caso es preferible. Este es un resultado importante con respecto a la operación cíclica requerida por el proceso Ca-Cu ya que no se han formado en ningún caso especies indeseadas durante el transcurso de hasta 50 ciclos completos Ca-Cu en TGA y por lo tanto, parece ser que la estructura química del material no se ve alterada en gran medida con la operación en continuo. Además la mayenita presente en estos materiales mejoraría el comportamiento del CaO presente en el material [39], como ha sido demostrado por Manovic et al. [59] que encontró una mayor resistencia a la atrición en CuO/CaO composites con cemento aluminato de calcio usado como soporte.

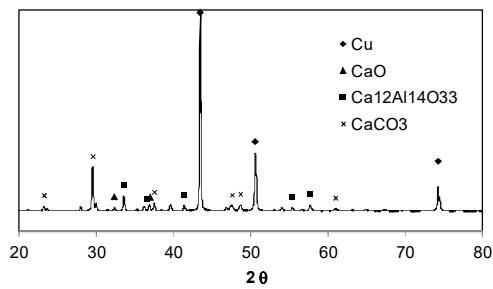
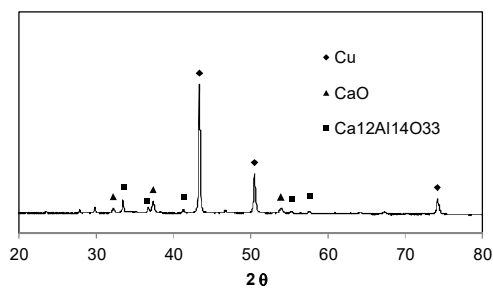
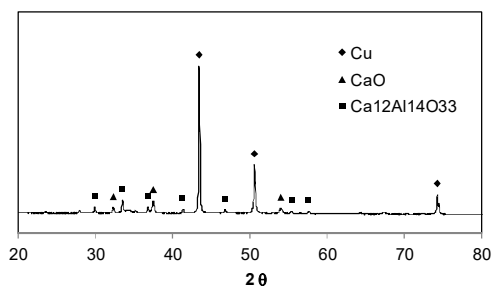
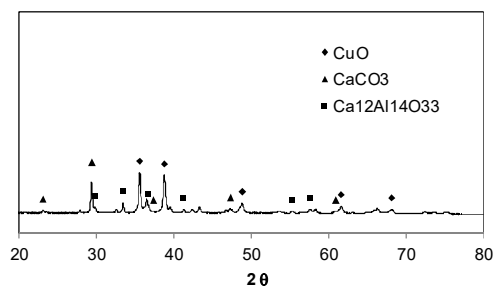
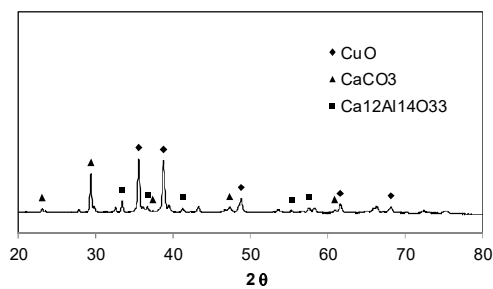
a) 3 ciclos SER en reactor de lecho fijo*reducida y parcialmente calcinada***b) 10 ciclos múltiples Ca/Cu en TGA***calcinada y reducida***c) 50 ciclos múltiples Ca/Cu en TGA***calcinada y reducida***d) 10 ciclos múltiples Ca/Cu en TGA***carbonatada y oxidada***e) 50 ciclos múltiples Ca/Cu en TGA***carbonatada y oxidada*

Figura 4.21. Comparación de la conversión de reducción/calcinación para una muestra fresca y usada de material mixto durante el transcurso de ciclos completos Ca-Cu en TGA.

En la tabla 4.7 se muestran los tamaños de cristal de las diferentes especies encontradas en muestras fresca y cicladas (calcinadas y reducidas) y (carbonatadas y oxidadas). En general se ha podido observar una tendencia hacia el incremento en el tamaño de cristal con el avance de los ciclos en TGA para los dos tipos de muestras estudiadas.

Tabla 4.7. Tamaños de cristal de las diferentes especies presentes en muestras frescas y cicladas de material mixto.

Muestra fresca	Muestra ciclada: Calcinada y reducida		Muestra ciclada: Carbonatada y oxidada	
Oxidada y calcinada	10 ciclos en TGA	50 ciclos en TGA	10 ciclos en TGA	50 ciclos en TGA
CuO = 31.29	Cu = 69.08	Cu = 92.83	CuO = 32.76	CuO = 44.34
CaO = 25.90	CaO = 26.54	CaO = 27.80	CaCO ₃ = 34.23	CaCO ₃ = 47.55
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ = 34.90	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ = 43.54	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ = 57.39	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ = 43.17	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ = 69.50

Los resultados obtenidos mediante análisis XRD y TGA han demostrado una buena estabilidad química para los materiales mixtos bajo condiciones de carbonatación, oxidación y calcinación/reducción así como la estabilidad mecánica de los mismos con el transcurso de los ciclos.

CAPÍTULO 5:

Cinéticas de reacción:

Oxidación-reducción

En el presente Capítulo se han evaluado las cinéticas de oxidación y reducción de los materiales de Cu seleccionados en el Capítulo anterior, con un contenido en cobre del 65% en peso y preparados mediante co-precipitación sobre Al_2O_3 y MgAl_2O_4 , respectivamente; y también del material mixto que contiene un 53% en peso de CuO preparado mediante síntesis hidrotérmica. Para ello, en primer lugar se ha incluido un apartado de selección del modelo de reacción y a continuación se han detallado los estudios realizados para cada uno de los materiales evaluados.

5.1. SELECCIÓN DEL MODELO DE REACCIÓN

Como se ha comentado con anterioridad, el proceso Ca-Cu ha sido diseñado para operación en lecho fijo y por lo tanto, los materiales no se introducirán en los reactores en forma de polvo sino que se utilizarán partículas o pellets (con un tamaño en el orden de los mm) para reducir la pérdida de carga a lo largo del reactor que provocaría una pérdida de eficacia en el proceso. Esto implica que sea necesario conocer la cinética de los materiales tanto en forma de polvo como en forma de pellet. De esta forma, es necesario determinar la reactividad y encontrar un modelo de reacción que sea adecuado para predecir la conversión de reducción y oxidación de los materiales mediante la determinación de las constantes cinéticas intrínsecas de los mismos. En los trabajos que aparecen publicados en literatura sobre el estudio de la cinética de oxidación y reducción de diferentes óxidos metálicos, se han empleado diferentes modelos de reacción para el ajuste de los datos experimentales como el modelo de núcleo decreciente (SCM (Shrinking Core Model), siglas en inglés) [87, 128-132], el modelo de cambio de tamaño de grano (CGSM (Change Grain Size Model), siglas en inglés) [132, 133] o modelos de nucleación [134, 135]. En este sentido, con el objetivo de elucidar el patrón de reacción para las reacciones de oxidación y reducción de los materiales en forma de pellet, se realizaron fotografías de la sección transversal de los mismos (se realizó un corte transversal de los mismos en el punto central) a diferentes niveles de conversión de oxidación y reducción (evaluada con H_2). En la figura 5.1 se muestran las figuras de la sección transversal del pellet soportado sobre Al_2O_3 (P_Cu65Al_COP_a) cuando se encuentra totalmente reducido (Figura 5.1(a)), parcialmente oxidado (Figura 5.1(b)) y totalmente oxidado (Figura 5.1(c)). En las imágenes se pueden distinguir claramente un anillo externo de material oxidado de color negro y un núcleo central rojizo de material reducido. Del mismo modo, se tomaron fotografías de un pellet completamente oxidado que fue parcialmente reducido (Figura 5.1(d)) y completamente reducido (Figura 5.1(e)) con H_2 , que mostraron el mismo patrón con la presencia de un claro anillo de material reducido en color rojo. Por lo tanto, durante la reacción de reducción con H_2 , el frente de reacción se mueve hacia la parte interna del pellet donde se encuentra presente un núcleo de material sin reaccionar. Entonces, parece que el frente de reacción avanza hacia el interior del pellet pero el interior del mismo no reacciona hasta que las capas externas de

material están completamente oxidadas/o reducidas. Esto hace pensar que un modelo de núcleo decreciente (SCM), típicamente utilizado para describir situaciones en las que un frente de reacción separa el núcleo interno del material no reaccionado de la capa externa reaccionada de material [136], pueda ser adecuado para describir tanto la reacción de oxidación como la de reducción de estos materiales. Es importante destacar que además las imágenes obtenidas para los pellets podrían ser características tanto de un mecanismo de control cinético como de un mecanismo de control difusional hacia el núcleo del pellet que no ha reaccionado.

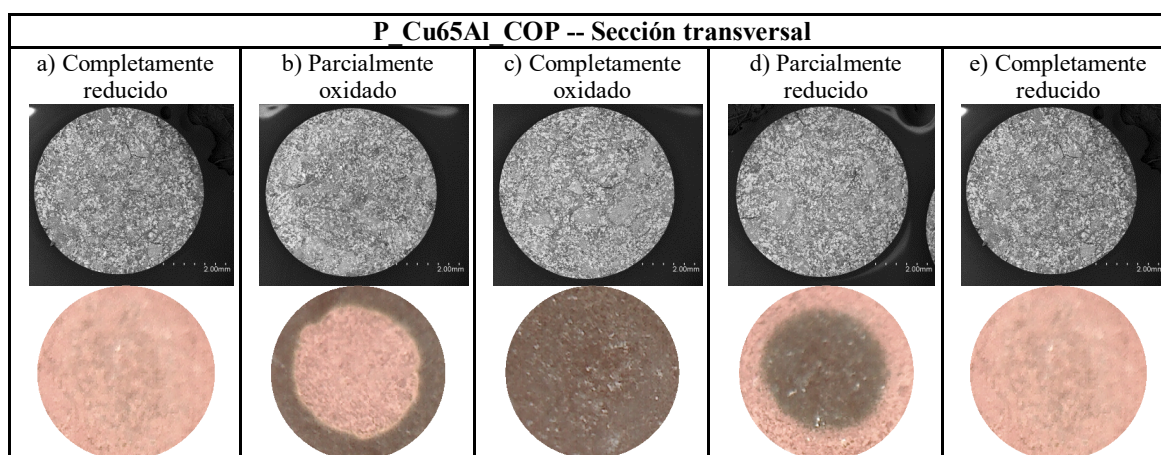


Figura 5.1. Imágenes SEM y fotografías de la sección transversal del pellet P_Cu65Al_COP_a a lo largo de los ciclos.

Por lo tanto, en base a la información obtenida a través de la figura 5.1, se decidió aplicar el SCM, en el pasado descrito por Yagi and Kunii [115], para describir los resultados de conversión de oxidación y reducción de los materiales en forma de pellet. Como aparece publicado en diferentes trabajos en bibliografía, este modelo ha sido aplicado con anterioridad para describir también las reacciones de oxidación [9, 132, 137, 138] y reducción [9, 87, 138] de diferentes óxidos metálicos.

De acuerdo con este modelo y con las fotografías obtenidas en la figura anterior, tanto la oxidación de Cu a CuO como la reducción de CuO a Cu tendrían lugar en una interfase definida de las partículas del pellet. Centrándonos en la reacción de oxidación, esto se podría justificar desde el punto de vista físico mediante dos situaciones diferentes: la reacción química sucede de forma más rápida que la difusión del O₂ al interior del pellet, y cuando el O₂ alcanza el frente que no ha reaccionado éste es consumido por el Cu; o la difusión del O₂ a través de la capa externa de óxido, que está siendo formada, es el paso limitante para la conversión del material.

En similitud, estas dos situaciones podrían tener lugar también durante la reducción del material. A pesar de que la difusión interna parece ser que no resultaría demasiado importante en el caso de partículas de pequeño tamaño, en el caso de los pellets este parámetro podría tener algún efecto en la conversión. Por lo tanto, se ha considerado la aplicación de dos ecuaciones diferentes del SCM para describir la evolución de la conversión de oxidación y reducción de los pellets.

Para poder contar con el modelo completo de partícula, en primer lugar es necesario determinar las cinéticas intrínsecas de reacción, intentando eliminar cualquier resistencia a la difusión de gas al interior de la partícula reduciendo el tamaño de partícula. De esta forma, en primer lugar se llevaron a cabo estudios en TGA con material en forma de polvo ($d_p = 60 - 75 \mu\text{m}$) para determinar cinéticas intrínsecas de reacción. En este caso, en concordancia con los datos experimentales obtenidos y con los resultados publicados en literatura, se seleccionó un SCM con geometría de placa plana y control cinético [136] para determinar los parámetros cinéticos que gobernaban las diferentes reacciones de oxidación y reducción de los materiales, y una vez determinados los parámetros cinéticos, se comprobó su carácter intrínseco, y éstos fueron aplicados a los pellets. Para una reacción $A(g) + B(s) \rightarrow C(g) + D(s)$ la ecuación general del modelo SCM con control de la reacción química para cualquier geometría se puede expresar como [136] :

$$\frac{-1}{S_{ext}} \frac{N_A}{dt} = b_i k_{si} C_{gi}^n \quad (5.1)$$

Dónde N_A representa el número de moles de la especie gas, S_{ext} es el área superficial que depende del tipo de geometría considerada (m^2), b_i es el coeficiente estequiométrico de la reacción para el gas i , k_{si} es la constante de velocidad de la reacción asociada a la especie de gas i ($\text{mol}^{1-n} \text{m}^{3n-2} \text{s}^{-1} \text{bar}^d$), C_{gi} representa la concentración de gas i reactante utilizada (en mol/m^3) y n es el orden de reacción.

Así, en el caso de material en polvo, la ecuación para geometría de placa plana con control cinético puede expresarse como [136]:

$$\frac{t}{\tau_i} = X \quad (5.2)$$

Dónde τ_i representa el tiempo requerido para alcanzar conversión completa a partir del gas i , t es el tiempo en un instante determinado y X representa la conversión de oxidación (X_{ox}) o reducción (X_{red}), respectivamente.

En el caso de los pellets se consideró geometría cilíndrica para la aplicación de la expresión del modelo que considera control por parte de la reacción química:

$$\frac{t}{\tau_i} = 1 - (1 - X)^{1/2} \quad (5.3)$$

El tiempo requerido para alcanzar conversión completa a partir del gas i se puede calcular a partir de la fórmula:

$$\tau_i = \frac{\rho_b L}{b_i k_{si} C_{gi}^n} \quad (5.4)$$

Dónde ρ_b representa la densidad molar de CuO en la partícula (en mol/m³) y L representa el radio de la partícula o el pellet (en m).

En estas expresiones, la constante cinética de la reacción toma la forma de la ecuación de Arrhenius:

$$k_{si} = k_0 \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \quad (5.5)$$

dónde k_0 es el factor pre-exponencial (mol¹⁻ⁿ m³ⁿ⁻² bar^d / s), E_a representa la energía de activación (J/mol), R es la constante universal de los gases (J/mol K) y T (K) es la temperatura de reacción.

Por otra parte, se decidió evaluar la aplicación de un modelo que considerara la combinación de la difusión interna y la reacción química para analizar la evolución de la conversión de oxidación y reducción de pellets de Cu, respectivamente. Teniendo en cuenta la geometría de los pellets estudiados (cilindros de igual diámetro y altura), así como la similitud entre los resultados obtenidos a partir de la aplicación del modelo con control cinético considerando geometría esférica y cilíndrica para la conversión de oxidación del pellet P_Cu65Al_COP_a, los cuales se pueden apreciar en la Figura 5.2, se consideró por simplicidad que la geometría esférica era también aplicable en el ajuste de los datos experimentales para este tipo de pellets y por lo tanto, podía aplicarse para predecir la evolución de la conversión de los mismos.

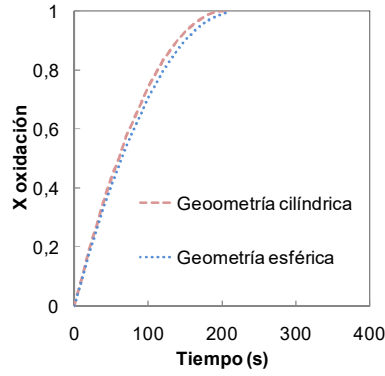


Figura 5.2. Comparación entre las predicciones obtenidas mediante el modelo SCM con control cinético para geometría cilíndrica y esférica para el pellet P_Cu65Al_COP_a con 20%vol. O₂ (1bar, 850 °C).

En este sentido, se ha aplicado el modelo SCM para geometría esférica que considera el efecto de la difusión interna a través de la capa de material reaccionado y de la reacción química para estudiar también la evolución de la conversión de oxidación y reducción de los pellets de Cu. En el caso de que el efecto de la difusión interna a través de la capa producto fuera importante tendría lugar un gradiente de concentración significativo entre la superficie externa del material en la que veríamos una concentración de gas correspondiente con la concentración de gas alimentada mientras que la concentración de gas entre la capa producto y el núcleo de material todavía sin reaccionar sería significativamente menor.

El modelo que considera ambas resistencias se ha aplicado teniendo en cuenta las siguientes suposiciones: a) la partícula es esférica y su volumen es constante, b) se espera que la masa y densidad de la partícula varíen ligeramente a medida que la reacción avanza, c) la partícula es isoterma, d) la estructura de la partícula es uniforme, e) la porosidad del núcleo no reaccionado es muy pequeña lo que significa que el material es casi impermeable a los gases reactantes. La ecuación general del modelo se ha expresado como el cambio en el radio del núcleo del pellet (r_c) en cualquier instante de tiempo [136]:

$$\frac{dr_c}{dt} = -\frac{b_i C_{gi}}{\rho_b} \left/ \left[\frac{r_c^2}{L^2 h_m} + \frac{(L-r_c)r_c}{LD_e} + \frac{1}{k_{si} C_{gi}^{n-1}} \right] \right. \quad (5.6)$$

Dónde h_m representa el coeficiente de transferencia de masa de la película de gas (en m/s) y D_e representa la difusividad del gas a través de la capa de material reaccionado (en m²/s).

En la ecuación 5.6, los tres términos que aparecen en el denominador están relacionados con la transferencia de masa externa, la difusión interna a través de la capa producto y la reacción química, respectivamente. De acuerdo con el procedimiento de operación en TGA, el primer

término de la expresión puede despreciarse ya que, como se mencionó durante la descripción del procedimiento experimental en el Capítulo 3, los experimentos se realizaron en condiciones de ausencia de efectos de transferencia de masa externa. Se ha considerado también que la constante de velocidad de reacción que aparece en el tercer término del denominador de la ecuación global sigue la expresión de Arrhenius mencionada en la ecuación (5.5).

La difusividad efectiva (D_e) que aparece en el segundo término de la ecuación general se calculó a partir de la difusividad del gas y de las propiedades estructurales del material:

$$D_e = \varepsilon \cdot \frac{D_{pore}}{\tau_{pore}} \quad (5.7)$$

dónde D_{pore} representa la difusividad másica dentro del mesoporo (en m^2/s), ε es la porosidad del material and τ_{pore} es la tortuosidad de los poros. La tortuosidad de los materiales se determinó mediante la correlación entre porosidad-tortuosidad propuesta por Matyka et al. [139] :

$$\tau_{pore} = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{3[1-1,09(1-\varepsilon)^{2/3}]} + \frac{1}{3}} \quad (5.8)$$

La difusividad del gas se puede expresar como la combinación de la difusividad de la masa global de gas (D_i) y la difusividad Knudsen (D_{Kn}):

$$\frac{1}{D_{pore}} = \frac{1}{D_{Kn}} + \frac{1}{D_i} \quad (5.9)$$

Y la difusividad Knudsen se determinó mediante la expresión:

$$D_{Kn,i} = \frac{d_{pore}}{3} \cdot \sqrt{\frac{8R \cdot T}{\pi M_i}} \quad (5.10)$$

dónde d_{pore} y M_i son el diámetro de poro y el peso molecular del gas i expresados en m y kg/mol, respectivamente.

Por último, la difusividad global de gas se calculó mediante la correlación FGS (Fuller, Schettler and Giddings):

$$D_i = \frac{0.01013 \cdot T^{1.75} \sqrt{M_i^{-1} + M_k^{-1}}}{P(\sqrt[3]{v_i} + \sqrt[3]{v_k})^2} \quad (5.11)$$

5.2. CINÉTICAS REDOX DE MATERIALES DE Cu SELECCIONADOS

En este apartado, se ha determinado la cinética de oxidación y reducción de materiales en forma de polvo y pellet sintetizados vía COP con un 65% en peso de Cu sobre Al_2O_3 (Cu65Al_COP y P_Cu65Al_COP_a) y MgAl_2O_4 (Cu65MgAl_COP y P_Cu65MgAl_COP), respectivamente.

5.2.1. Cinéticas de oxidación. Influencia de la presión

Las cinéticas de oxidación de los materiales seleccionados han sido estudiadas en primer lugar a presión atmosférica y posteriormente se ha evaluado el efecto de la presión ya que, como se ha detallado en el Capítulo 1, la etapa B en el proceso Ca/Cu tiene lugar a presión con el fin de reducir la calcinación del CaCO_3 durante el transcurso de esta etapa. Se han utilizado dos equipos de termobalanza diferentes durante el desarrollo de esta investigación para trabajar bajo condiciones atmosféricas o de presión. Para la determinación de la cinética de oxidación de los materiales a presión atmosférica se empleó la TGA descrita en el apartado 3.3.1.1. del Capítulo 3 mientras que para realizar el estudio de la reacción de oxidación a diferentes presiones se empleó la balanza de suspensión magnética que permite operar a presión (HPSMB) que aparece detallada en el apartado 3.3.1.2. del Capítulo 3.

5.2.1.1. Materiales de Cu seleccionados

Para el estudio de la cinéticas redox se seleccionaron los dos materiales sintetizados vía COP con un contenido en Cu en torno al 65% en peso que presentaron una estabilidad elevada tras un alto número de ciclos de oxidación/reducción (Cu65Al_COP y Cu65MgAlCOP). La cinética de oxidación y reducción de estos materiales, ampliamente caracterizados y estudiados en el Capítulo 4, se analizó tanto en forma de polvo como en forma de pellet. La comparación de la estabilidad química de ambos materiales en forma de pellet se incluye en la figura 5.3 en la cual se muestra la evolución de la OTC de los materiales a lo largo de aproximadamente 150 ciclos de reducción-oxidación realizados en TGA a presión atmosférica. Los valores de OTC que presentan estos pellets se consideran adecuados desde el punto de vista del proceso Ca-Cu ya que además se obtuvieron pérdidas menores al 5% en los valores de los mismos tras largos periodos de operación en TGA, sin apariencia de signos de aglomeración en ningún caso. El hecho de que estos materiales presenten un alto contenido en Cu junto con una elevada estabilidad química y mecánica hizo que se seleccionaran como candidatos apropiados para el proceso Ca/Cu.

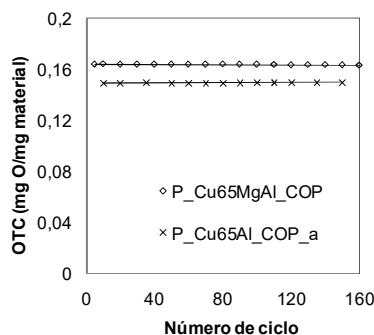


Figura 5.3. Evaluación de la capacidad de transporte de oxígeno de los pellets de Cu seleccionados a lo largo de 160 ciclos de reducción-oxidación.

En la tabla 5.1 se recogen las propiedades físicas y químicas de los materiales de Cu seleccionados tanto en forma de polvo como en pellet. En general, los valores de área superficial obtenidos para los materiales en forma de polvo y de pellet son similares, sin embargo la porosidad de los pellets ha disminuido con respecto a la de los materiales en polvo.

Tabla 5.1. Principales propiedades físicas y químicas de los materiales de Cu seleccionados.

MATERIALES en polvo	Cu65Al_COP	Cu65MgAl_COP
Material soporte	Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄
% en peso Cu	65,5 ± 6,23 x10 ⁻²	65,0 ± 5,17 x10 ⁻²
OTC (mgO mg material ⁻¹)	0,164 ± 2,41 x10 ⁻⁴	0,163 ± 1,57 x10 ⁻⁴
Diámetro de partícula (μm)	75	60,5
% ε (oxidado)	60	75
ρ (kg m ⁻³)	5585	5510
ρ _b (molCuO m ⁻³)	55407	56050
S _{BET} (m ² /g) - oxidado	21	19
PELLETS	P_Cu65Al_COP_a	P_Cu65MgAl_COP
% en peso Cu	60,1 ± 5,53x10 ⁻²	64,8 ± 4,89x10 ⁻²
OTC (mgO mg material ⁻¹)	0,149 ± 1,35x10 ⁻⁴	0,163 ± 1,22x10 ⁻⁴
d (m)	3,3x10 ⁻³	3x10 ⁻³
h (m)	3,3x10 ⁻³	3x10 ⁻³
Peso oxidado (kg)	65,6x10 ⁻⁶	48x10 ⁻⁶
ρ (kg m ⁻³)	2300	2260
ρ _b (molCuO m ⁻³)	21186	22910
d _{poro} (nm)	22	50
% ε (pellet oxidado)	48	43
S _{BET} (m ² g ⁻¹) – pellet oxidado	24	20

5.2.1.2. Determinación de parámetros cinéticos

5.2.1.2.1. Determinación de parámetros cinéticos para materiales en forma de polvo

En primer lugar, los parámetros cinéticos de los materiales seleccionados en forma de polvo han sido determinados en TGA a presión atmosférica siguiendo el procedimiento experimental que se detalla en el apartado 3.3.1.3.2.1. del Capítulo 3. Para ello, en primer lugar se evaluó el efecto de la temperatura de reacción durante la oxidación de los materiales en forma de polvo (en el rango de 700 °C a 870 °C) utilizando corrientes con 10%vol. O₂. En la figura 5.4 se muestran los resultados obtenidos para materiales en polvo con 65% en peso de Cu preparados vía COP sobre Al₂O₃ (a) y MgAl₂O₄ (b), respectivamente. En el caso del material sobre Al₂O₃, las curvas de conversión de oxidación han mostrado una baja dependencia con la temperatura en el rango estudiado así como una pendiente prácticamente recta en todos los casos, lo que, como se mencionó anteriormente, estaría asociado a una conversión controlada mediante reacción química. De la misma forma, un comportamiento muy similar se ha observado en el material soportado sobre MgAl₂O₄. La temperatura no tuvo un efecto significativo en las curvas de oxidación de dicho material y sus pendientes fueron de nuevo prácticamente rectas, entonces parece que el control mediante reacción química podría ser en principio adecuado para modelar la reacción de oxidación.

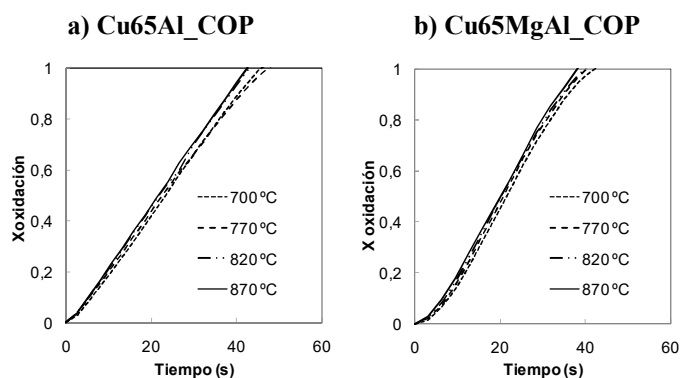


Figura 5.4. Efecto de la temperatura en las curvas de oxidación de los materiales de Cu en forma de polvo obtenidas en TGA (1bar, 10%vol. O₂).

Por lo tanto, en vista de las curvas experimentales obtenidas se consideró que la geometría de placa plana con control de reacción química podría ser adecuada para describir la conversión de oxidación de las partículas con el tiempo [9].

Por otra parte, el efecto de la presión parcial de oxígeno en las curvas de conversión de materiales en forma de polvo fue también estudiado y los resultados experimentales (líneas negras) se han representado en la figura 5.5. En estas curvas se puede observar que la conversión completa se alcanza de forma rápida (menos de 100 s) en todo el rango de concentraciones analizado (desde 5%vol. O₂ hasta 40%vol. O₂) con una pendiente de las curvas prácticamente recta para ambos materiales. A partir de los resultados experimentales obtenidos en TGA durante el estudio del efecto de la temperatura y la concentración de O₂ en la conversión de los materiales, se determinaron los parámetros cinéticos para la reacción de oxidación de los materiales en polvo y los resultados aparecen detallados en la tabla 5.2 que se muestra a continuación.

Tabla 5.2. Parámetros cinéticos determinados para la reacción de oxidación de los materiales basados en Cu.

	Cu65Al_COP Materiales		Cu65MgAl_COP Materiales	
Forma del material:	Polvo	Pellet (a)	Polvo	Pellet
n	1 (R ² = 0,9983)		1 (R ² = 0,9978)	
k _o , mol ¹⁻ⁿ m ³ⁿ⁻² bar ⁿ /s	42 (R ² = 0,9976)		40 (R ² = 0,9996)	
E _A , kJ/mol	21,8 ± 0,6		21,8 ± 0,6	
d	0,08		0,12	
b _i	2		2	
Parámetros difusionales:	Cu65Al_COP Materiales		Cu65MgAl_COP Materiales	
D _i (m ² /s) for O ₂	2.21x10 ⁻⁴			
d _{pore}	22 nm		50 nm	
D _{Kn} (m ² /s)	6,38x10 ⁻⁶		1,45x10 ⁻⁵	
ε _{pellet} (oxidado)	0,48		0,43	
τ _{pore}	1,14		1,10	
D _c (m ² /s)	1,24x10 ⁻⁵		5,09x10 ⁻⁵	

El orden de reacción fue determinado a partir de la pendiente de la representación de $\ln(\rho_b L / b_i \tau_i)$ frente a $\ln(C_{gi})$ a partir de los experimentos que se muestran en la figura 5.5. El orden de la reacción de oxidación obtenido ha sido $n=1$ para ambos materiales de Cu. Estos valores se encuentran en concordancia con los valores publicados en literatura por otros autores que analizaron la reacción de oxidación de otros materiales basados en Cu con menores contenidos del metal [9, 132]. Además, es importante destacar que en vista de los resultados que se muestran en las figuras 5.4 y 5.5, se ha podido observar que el material empleado como soporte no tiene una influencia importante en la reactividad durante la oxidación de los materiales.

Por su parte, los parámetros cinéticos k_o y E_a para cada material se determinaron mediante el efecto de la temperatura en la velocidad de reacción gracias a la expresión de Arrhenius mencionada con anterioridad (ecuación 5.5), a partir de los experimentos que se reflejan en la figura 5.4. En este sentido, en la representación de $\ln(k_{si})$ frente a $1/T$, el término E_a/R se

corresponde con la pendiente mientras que $\ln(k_0)$ se define con la ordenada. La velocidad de reacción de oxidación ha presentado una dependencia baja con la temperatura en el rango de temperaturas estudiado para ambos materiales, obteniéndose valores similares de energía de activación correspondientes a 21.8 ± 0.6 kJ/mol. Dichos valores resultan afines a los publicados en bibliografía por los autores previamente mencionados [9, 132].

En este punto, una vez conocidos los parámetros cinéticos de la reacción de oxidación de cada uno de los materiales en forma de polvo, éstos se incluyeron en la expresión del modelo SCM para placa plana y control cinético (ecuación 5.2). Los resultados obtenidos a través de la predicción del modelo se muestran en la figura 5.5 (líneas rojas) frente a los datos experimentales (líneas discontinuas negras). Como se puede apreciar, en el caso de materiales en forma de polvo es posible predecir la evolución de la conversión de forma satisfactoria empleando el modelo SCM considerando control cinético.

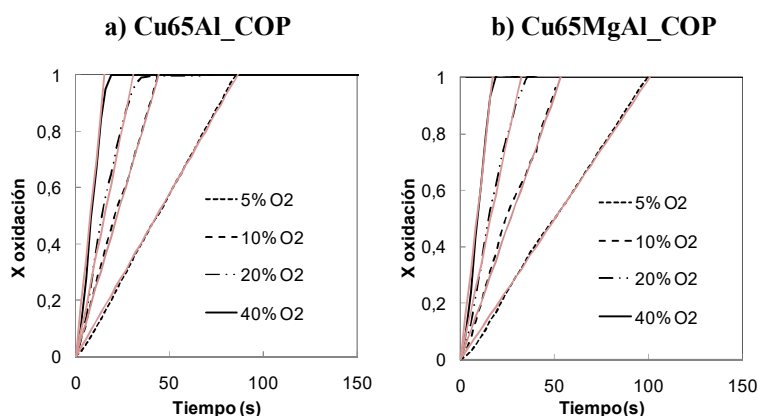


Figura 5.5. Efecto de la composición de gas en las curvas de conversión de oxidación de los materiales basados en Cu en forma de polvo obtenidas en TGA (1bar, 850 °C). *Las líneas negras son resultados experimentales y las líneas rojas representan resultados teóricos.*

5.2.1.2.2. Aplicación en pellets de parámetros cinéticos obtenidos para partículas

Debido a los requerimientos de material del proceso Ca-Cu, que implica el uso de pellets para llevar a cabo la operación en lecho fijo, es indispensable conocer la cinética de oxidación de los materiales también en forma de pellet. Aunque, en el caso de las partículas, la difusión interna no ha sido importante durante el transcurso de las reacciones de oxidación, lo que se puede observar en las pendientes rectas obtenidas en la figura 5.5, sin embargo en el caso de los pellets este parámetro podría tener algún efecto en la conversión. Por lo tanto, cómo se ha explicado anteriormente se consideraron dos ecuaciones diferentes del SCM para describir la evolución de

la conversión de oxidación de los pellets. En primer lugar, se ha propuesto que la reacción química controle la conversión de los pellets y se ha considerado una geometría cilíndrica para los mismos (ecuación 5.3) y en segundo lugar, se ha decidido aplicar un modelo que considera la combinación de la difusión interna a través de la capa producto y la reacción química para analizar la evolución de la conversión de oxidación (ecuación 5.6). Se realizó un estudio de comparación de la aplicación de ambos modelos en las curvas de conversión de oxidación del pellet sobre Al_2O_3 . Para ello, primeramente, se determinaron los parámetros a incluir en el término de difusión mediante las ecuaciones 5.7 – 5.11, los cuales se muestran en la última parte de la tabla 5.2.

Una vez determinadas la difusividad efectiva y considerando los parámetros cinéticos calculados a partir del SCM que sólo considera control de la reacción química para material en polvo, se han incluido los valores en la ecuación general del modelo que considera también la resistencia a la difusión interna a través de la capa de material reaccionado (ecuación 5.6) a 850 °C y 1 bar, para distintas presiones parciales de oxígeno. De esta forma, el parámetro r_c es el único parámetro desconocido en la ecuación y se ha evaluado la evolución de dicho parámetro frente al tiempo para distintas concentraciones de oxígeno. La ecuación diferencial teniendo en cuenta los términos de difusión interna y reacción química ha sido resuelta para cada uno de los pellets mediante el método de Runge-Kutta de cuarto orden (RK4) programado en Visual Basic. Por otra parte, se aplicó también el modelo que considera control exclusivo de la reacción química y geometría cilíndrica para pellets (ecuación 5.3) a las mismas condiciones de operación. En la figura 5.6 se recogen los valores teóricos obtenidos mediante este modelo (líneas azules), los valores obtenidos mediante el modelo que considera control cinético (líneas rojas) y los valores experimentales obtenidos en TGA para el pellet soportado sobre Al_2O_3 . Como se puede observar, los resultados teóricos obtenidos mediante el SCM que considera control de la reacción química son prácticamente coincidentes con los resultados experimentales mientras que los resultados teóricos que ha proporcionado el SCM que también considera la difusión interna se alejan de los valores experimentales.

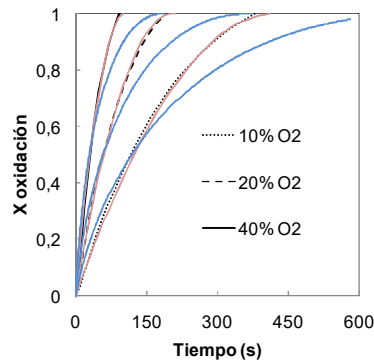


Figura 5.6. Comparación entre los dos modelos SCM aplicados para el ajuste de las curvas de conversión de oxidación del pellet P_Cu65Al_COP_a obtenidas en TGA para distintos porcentajes de concentración de O_2 (1 bar, 850 °C). Las líneas negras son resultados experimentales, las líneas rojas representan resultados teóricos obtenidos a partir del SCM con control cinético y las líneas azules representan resultados teóricos obtenidos con el SCM que considera las dos resistencias.

Como resultado de la investigación de la reactividad de los materiales en forma de polvo y pellet, parece obvio concluir que la reacción de oxidación de materiales con alto contenido en Cu es controlada por la reacción química. Por lo tanto, el SCM con control cinético ha sido aplicado en el ajuste de datos experimentales de la conversión de oxidación de partículas y pellets.

Además, en la figura 5.7 se muestra el efecto de la temperatura desde 700 °C hasta 870 °C en la conversión de pellets con un 20%vol. O_2 . Se puede observar que la reacción de oxidación ha sido rápida, alcanzando conversión completa en el caso de ambos pellets en menos de 200 s. Del mismo modo que para materiales en polvo, la oxidación con O_2 presentó una dependencia baja con la temperatura y la pendiente de las curvas de oxidación para las diferentes temperaturas estudiadas fue de nuevo prácticamente constante. Este hecho parece indicar que la resistencia a la difusión durante la reacción de oxidación de estos pellets no sería importante incluso a temperaturas menores a 850 °C.

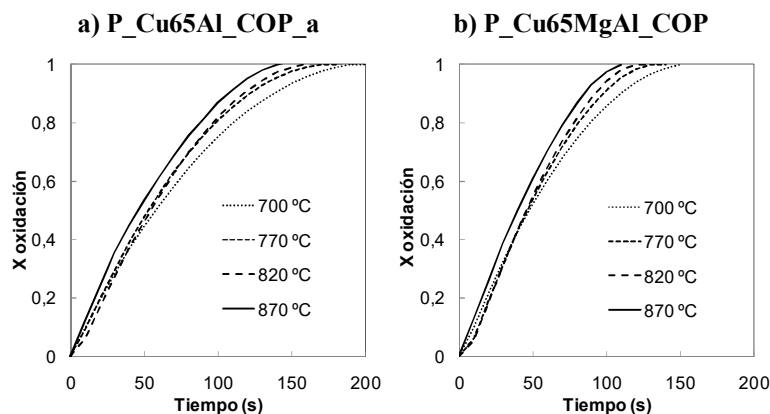


Figura 5.7. Efecto de la temperatura en las curvas de conversión de oxidación de pellets obtenidas en TGA (1 bar, 20%vol. O_2).

Con la finalidad de probar el carácter intrínseco de los parámetros cinéticos calculados para materiales en polvo, éstos fueron incluidos en la ecuación del SCM con control cinético (ecuación 5.3) para pellets considerando geometría cilíndrica. De este modo, se ha determinado la evolución de la conversión de oxidación de los pellets en el tiempo para diferentes presiones parciales de O_2 . Los resultados experimentales (líneas negras) y las predicciones del modelo (líneas rojas) se muestran en la figura 5.8 para cada uno de los pellets a la temperatura de 850 °C. Las curvas teóricas obtenidas para la oxidación de pellets a partir del modelo muestran que los resultados experimentales se ajustan cómodamente con el SCM con control cinético y geometría cilíndrica.

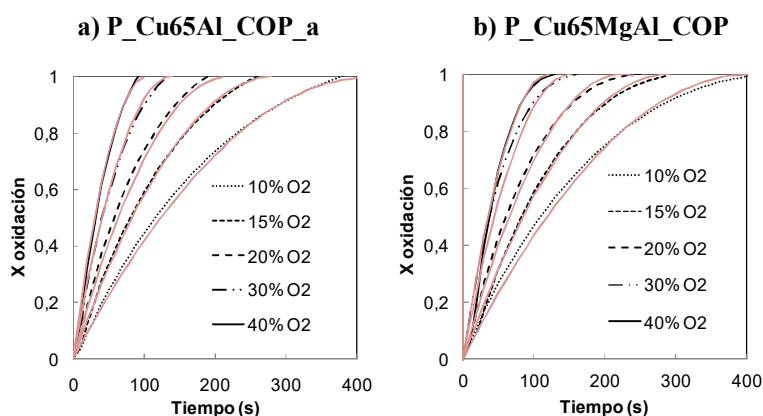


Figura 5.8. Efecto de la concentración de gas en las curvas de conversión de oxidación de pellets de Cu obtenidas en TGA (1 bar, 850 °C). *Las líneas negras son resultados experimentales y las líneas rojas representan resultados teóricos.*

Por lo tanto, mediante el desarrollo de esta investigación se ha podido concluir que el comportamiento cinético durante la oxidación de los materiales con 65% en peso de Cu tanto en forma de polvo como en pellet se ha adaptado satisfactoriamente al SCM con régimen cinético, pudiéndose emplear los mismos parámetros cinéticos para partículas y pellets y considerando que el tipo de geometría del material es la única diferencia que se ha de tener en cuenta durante la aplicación del modelo.

5.2.1.3. Efecto de la presión total

Como se ha mencionado anteriormente, se ha propuesto que la etapa B del proceso Ca/Cu opere bajo presión para reducir la calcinación del sorbente durante el desarrollo de esta etapa, y con bajas concentraciones de oxígeno para evitar la aparición de puntos calientes en el reactor que podrían generarse como consecuencia de la exotermicidad de la reacción de oxidación del cobre.

Para analizar el efecto de la presión total en la reactividad durante la oxidación de los materiales de Cu, se realizaron experimentos a una temperatura fijada de 850 °C y bajas concentraciones de O₂ (desde 5%vol. O₂ hasta 10%vol. O₂) variando la presión total del sistema entre 1 y 10 bar. Estos experimentos fueron realizados durante una estancia de investigación realizada en TuE (Eindhoven, Netherlands) siguiendo el procedimiento experimental detallado en el apartado 3.3.1.3.2.1. del Capítulo 3 que se desarrolló en la balanza de suspensión magnética que opera a alta presión (HPSMB) que se ha descrito en el apartado 3.3.1.2. del Capítulo 3. Como se ha mencionado previamente, se utilizó una velocidad espacial de gas en este equipo similar a la utilizada en los experimentos realizados en TGA con el fin de realizar una comparación realista de los resultados experimentales obtenidos bajo condiciones atmosféricas y de presión.

En primer lugar, se aplicaron los parámetros cinéticos obtenidos para materiales en polvo en TGA a presión atmosférica para el ajuste de los datos experimentales obtenidos para la conversión de oxidación de pellets en HPSMB a 1 bar. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.9 (columna izquierda) y cómo puede apreciarse los parámetros cinéticos obtenidos para materiales en polvo en TGA han permitido realizar un buen ajuste de los datos obtenidos para pellets en la HPSMB, lo que indica que no se han producido efectos de difusión o dispersión del gas en el equipo. En la figura 5.9 también se presentan las curvas de conversión obtenidas para los pellets a 5 y 10 bar. Se puede apreciar en dicha figura que la presión apenas afectó a las curvas de conversión del pellet soportado sobre Al₂O₃, siendo algo mayor la velocidad de reacción a mayores presiones como era lo esperado. Por otra parte, en el caso del

pellet sobre MgAl_2O_4 , el aumento de presión en el sistema generó grietas en el pellet que causaron finalmente la ruptura del mismo. Esto hizo que el área superficial de contacto del pellet aumentara y por lo tanto, la reacción de oxidación a presión transcurrió de forma más rápida.

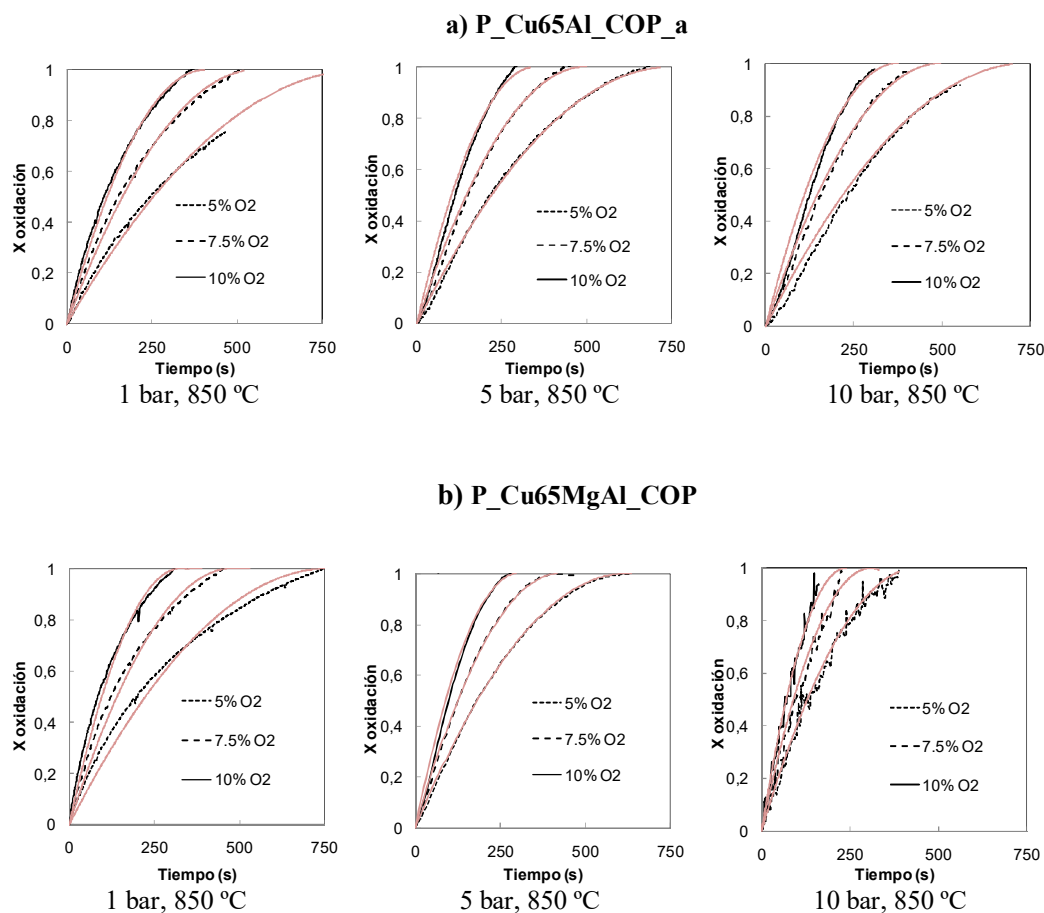


Figura 5.9. Efecto de la presión total en las curvas de oxidación de los pellets de Cu obtenidas en HPSMB (850 °C) . Las líneas negras son resultados experimentales y las líneas rojas representan resultados teóricos.

Con el objetivo de analizar el efecto de la presión total en la reactividad de los pellets, se ha determinado un factor exponencial aparente (d) a partir de la siguiente expresión:

$$k_{0,p} = k_0 \cdot P^d \quad (5.12)$$

dónde k_0 es el factor pre-exponencial para la constante cinética obtenido a presión atmosférica y $k_{0,p}$ es el factor pre-exponencial para la constante cinética obtenido a la presión indicada y P es la presión de trabajo.

Los valores obtenidos para el parámetro d han sido muy bajos, variando desde 0,08 para el pellet soportado sobre Al_2O_3 hasta 0,12 para el pellet sobre MgAl_2O_4 , lo que significa que la

presión total en el sistema prácticamente no afecta la reactividad durante la oxidación de los materiales. El pellet soportado sobre MgAl_2O_4 , que no contiene aglutinante, ha resultado ser menos compacto y el aumento de presión ha hecho que el pellet no haya podido resistir sin fracturarse. Por lo tanto, parece que si se añadiera algún aglutinante también a este pellet, éste aumentaría su resistencia mecánica bajo condiciones de presión de igual forma que el pellet sobre Al_2O_3 y presentaría una reactividad similar a la del pellet evaluado a presión atmosférica. Por otra parte, de igual forma que en los experimentos realizados a presión atmosférica, los resultados teóricos obtenidos a partir del SCM con control de reacción química (líneas rojas en figura 5.9) se han ajustado bastante bien a los resultados experimentales obtenidos en la HPSMB a 5 y 10 bares.

5.2.1.4. Simulación de la conversión del material de Cu durante la etapa B del proceso Ca-Cu

Teniendo en cuenta los trabajos que aparecen en literatura relacionados con el diseño del proceso Ca/Cu [25, 97], la operación en un rango entre 10 y 20 bares con concentraciones de O_2 entre 3 y 5 %vol. sería adecuada para la etapa B del proceso. De esta forma, en la figura 5.10 se ha explorado la evolución de la conversión de los pellets bajo dos posibles condiciones de operación para la etapa B. Los parámetros cinéticos determinados en el apartado 5.2.1.2 han sido aplicados para realizar el ajuste de los resultados experimentales obtenidos bajo dichas condiciones.

La figura 4.10(a) muestra los resultados experimentales y las predicciones del modelo SCM con control cinético para la evolución de la conversión de oxidación del pellet P_Cu65Al_COP_a para unas condiciones típicas de operación de la etapa B (5% vol. O_2 , 850 °C, 10 bar). Como se puede observar en la figura, es posible predecir la conversión del pellet mediante el modelo SCM con control cinético a partir de los parámetros cinéticos obtenidos a presión atmosférica y aplicando el factor d en la correlación del factor pre-exponencial. Por otra parte, las predicciones del modelo para la conversión de oxidación de ambos pellets (aplicando el modelo SCM con control de la reacción química) considerando otras posibles condiciones de operación para la etapa B (3% vol. O_2 , 850 °C, 20 bar) aparecen representadas en la figura 5.10(b). Como puede apreciarse, ambos pellets deberían presentar un comportamiento bastante similar durante la reacción de oxidación sin un efecto significativo asociado al aumento de la presión en el sistema así como al material utilizado como soporte. Por lo tanto, a la vista de los resultados obtenidos se puede concluir que la presión no tiene un efecto importante en la cinética de oxidación de materiales con alto contenido en cobre. Estos resultados, se encuentran en

concordancia con resultados obtenidos en una reciente publicación [140] en la que se ha analizado la reacción de reducción de partículas de $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (12.5% CuO) bajo condiciones de presión y no se han encontrado cambios en la conversión asociados al aumento de presión en el sistema.

a) 5%vol. O_2 , 10 bar, 850 °C b) 3%vol. O_2 , 20 bar, 850 °C

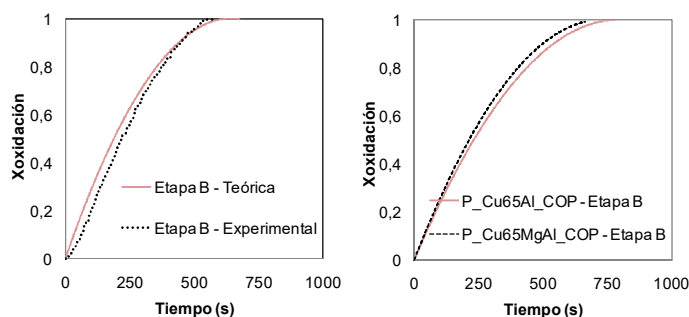


Figura 5.10. a) Resultados experimentales de conversión y predicciones del modelo SCM con control cinético para el pellet P_Cu65Al_COP_a con 5%vol. O_2 , 10 bar y 850 °C. b) Predicciones del modelo SCM con control de reacción química para ambos pellets estudiados con 3%vol. O_2 , 20 bar y 850 °C.

El desarrollo del presente estudio cinético sobre oxidación bajo condiciones atmosféricas y de presión ha permitido obtener los parámetros cinéticos que gobiernan las reacciones de oxidación de cada uno de los materiales de Cu, con aplicabilidad tanto en forma de polvo como en pellet. Estos datos junto con el análisis de la evolución de la conversión de estos materiales bajo condiciones de presión ha proporcionado datos clave de cara a la operación, diseño y modelado de la etapa B del proceso en la que se espera que la presión no influya de forma negativa durante la oxidación del material de Cu.

5.2.2. Cinéticas de reducción

El estudio de la cinética de reducción de los materiales de Cu se llevó a cabo a presión atmosférica en la TGA que aparece descrita en el apartado 3.3.1.1. del Capítulo 3, de acuerdo con las condiciones de la etapa C del proceso Ca-Cu siguiendo el procedimiento experimental a detallado en el apartado 3.3.1.3.2.2. aplicado a los mismos materiales seleccionados para llevar a cabo el estudio de la cinética de oxidación (Cu65Al_COP y Cu65MgAl_COP), en forma de polvo y pellet. La cinética durante la reacción de reducción de los materiales de Cu ha sido determinada en TGA para tres gases diferentes (H_2 , CO y CH_4) presentes como agentes reductores en la etapa C del proceso.

En vista de las fotografías de la sección transversal de un pellet a distintos niveles de conversión que se mostraron en la figura 5.1, en las cuales se puede apreciar un pellet completamente oxidado (figura 5.1(c)) , parcialmente reducido (figura 5.1(d)) y completamente reducido (figura 5.1(e)) empleando H_2 como agente reductor, se puede afirmar que la reacción de reducción con este gas mostró el mismo patrón que en el caso de la reacción de oxidación con la presencia de un claro anillo de material reducido en color rojo (figura 5.1(d)). Por lo tanto, parece obvio que durante la reacción de reducción con H_2 , el frente de reacción se dirige hacia la parte interna del pellet donde se encuentra presente un núcleo de material sin reaccionar. Esto hace pensar que el SCM sea también adecuado para describir la reacción de reducción de los materiales de Cu.

5.2.2.1. Determinación de los parámetros cinéticos para materiales en polvo

Los parámetros cinéticos para los materiales de Cu seleccionados, han sido determinados para sólidos en forma de polvo y pellet empleando H_2 , CO y CH_4 como gases reductores, respectivamente. En primer lugar, y siguiendo el esquema de cálculo mencionado en el apartado 5.2.1.2.1 correspondiente al estudio de cinéticas de oxidación, los parámetros cinéticos de las diferentes reacciones de reacción se han determinado para materiales en polvo. A continuación, los parámetros calculados se aplicaron para predecir la evolución de la conversión de reducción de los pellets correspondientes siguiendo un esquema de cálculo similar al especificado en el apartado 5.2.1.2.2. De la misma forma que en el estudio de la cinética de oxidación, primeramente se evaluó el efecto de la temperatura de reacción durante la reducción de los materiales en forma de polvo (en el rango de 700 °C a 870 °C) utilizando corrientes con 10%vol. de H_2 , CO o CH_4 , respectivamente. En la figura 5.11 se recogen las curvas de conversión de reducción obtenidas para cada uno de los materiales estudiados en función del gas empleado

como agente reductor. Como se puede apreciar en dichas curvas, la velocidad durante la reacción de reducción ha sido rápida en el rango de temperaturas estudiado alcanzándose conversión completa con los tres gases reductores. La velocidad de reducción con H_2 ha presentado una dependencia baja con la temperatura, mientras que una variación mayor con los cambios de temperatura se ha observado en el caso de utilizar CH_4 y CO . A priori, este hecho implicaría mayores energías de activación para estos gases que para el H_2 .

Es importante mencionar que no se han observado diferencias significativas entre las curvas de conversión de reducción obtenidas para cada uno de los materiales en el rango de temperatura estudiado, excepto en el caso de las curvas de conversión obtenidas a la temperatura más baja ($700\text{ }^{\circ}C$) con CH_4 y CO , en las que se observó una menor reactividad en el caso del material soportado sobre $MgAl_2O_4$. En este sentido, la parte final de la curva de conversión de reducción de los materiales con CO y CH_4 a la temperatura más baja estudiada, podría indicar que la resistencia a la difusión del gas hacia el interior de la partícula comienza a ser un factor controlante en la cinética de los materiales con estos gases a temperaturas inferiores a $700\text{ }^{\circ}C$.

Un aspecto importante a destacar es que en el rango de temperaturas de operación de la etapa de reducción/calcinación en el proceso Ca-Cu (entre 700 y $870\text{ }^{\circ}C$), los materiales reaccionaron más rápido con H_2 que con el resto de gases. Aunque, en vista de las curvas de conversión de reducción de los materiales de Cu parece que la reacción con CO fue la reacción más lenta de las tres reacciones evaluadas, ha de tenerse en cuenta que de acuerdo con la estequiometría el CH_4 reacciona con 4 moles de CuO , y por lo tanto no es posible comparar a simple vista las curvas de conversión obtenidas con este gas con las curvas de conversión obtenidas con las obtenidas con H_2 y CO .

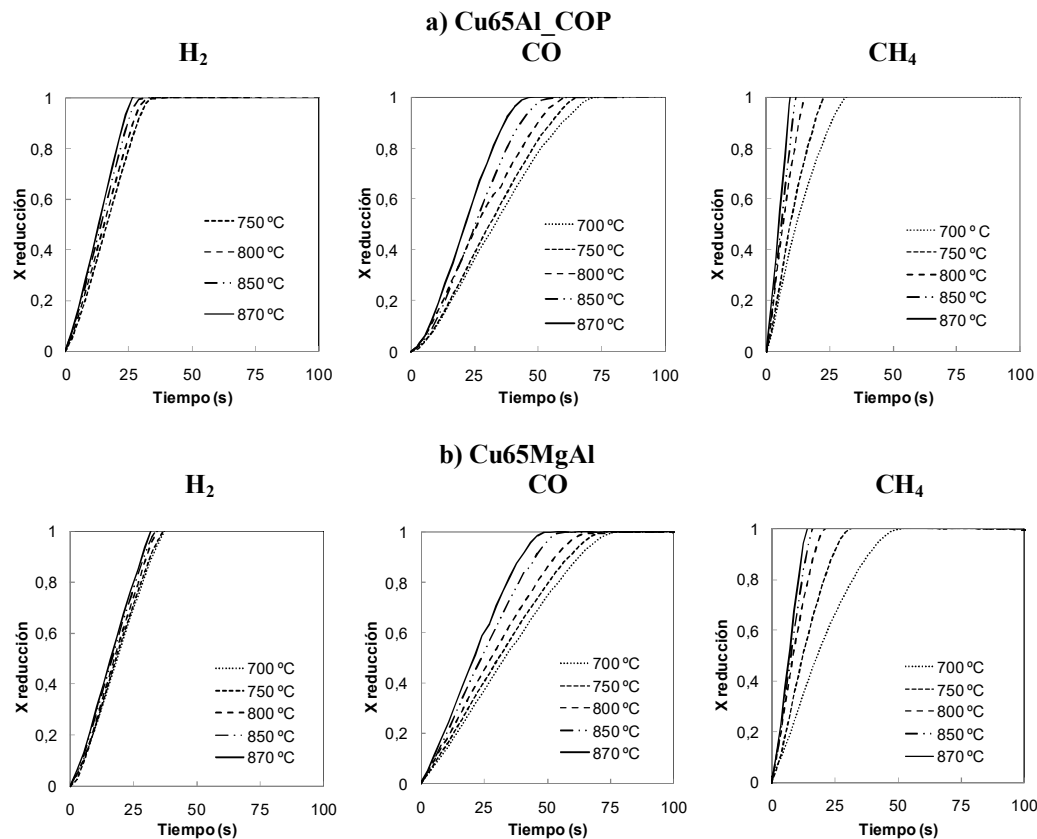


Figura 5.11. Efecto de la temperatura en las curvas de reducción de los materiales de Cu en forma de polvo para cada uno de los gases estudiados. a) Cu65Al_COP , b) Cu65MgAl_COP : (izquierda) 10% vol. H₂; (centro) 10% vol. CO; (derecha) 10% vol. CH₄ en N₂.

El efecto de la concentración de gas reductor en las curvas de conversión ha sido estudiado y los resultados experimentales (líneas negras) se muestran en la figura 5.12. Como se puede apreciar, se ha alcanzado conversión completa para las reacciones de reducción con todos los gases, incluso con un 5%vol. de gas reductor en la corriente, obteniéndose pendientes en la conversión prácticamente rectas en el rango de concentraciones estudiado. Del mismo modo, no se ha encontrado una influencia significativa de la reactividad de los materiales dependiendo del material usado como soporte ya que las curvas de ambos sólidos han mostrado aspectos similares. Entonces, a la vista de la pendiente recta obtenida en las curvas de reducción de los diferentes gases a 850 °C (figura 5.12) y en afinidad con los resultados obtenidos para las curvas de conversión de oxidación de los materiales, parece que la cinética de reducción estaría también controlada exclusivamente mediante la reacción química para materiales en polvo. Entonces, a la vista de las curvas obtenidas en las figuras 5.11 y 5.12, el SCM con control cinético ha sido también escogido para realizar el ajuste de los datos experimentales obtenidos a partir del estudio de la conversión de reducción del material en forma de polvo. Del mismo modo que en el estudio de la cinética de oxidación de los materiales de cobre en forma de polvo,

se ha seleccionado la geometría de placa plana con control de reacción química para describir la conversión de reducción de las partículas con el tiempo (ver ecuación 5.2). El tiempo necesario para alcanzar la conversión completa (τ_i) y la constante cinética (k_{si}) se calcularon mediante las ecuaciones (5.4) y (5.5) adaptadas para cada tipo de gas reductor. El orden de reacción (n) y el factor pre-exponencial (k_0) para cada gas reductor se determinaron a partir de los datos experimentales mostrados en las figuras 5.11 y 5.12. En primer lugar, se ha calculado el orden de reacción a partir de la pendiente de la representación de $\ln(\rho_b L / b_i \tau_i)$ frente a $\ln(C_{gi})$ para los experimentos mostrados en la figura 5.12, que se han realizado a la temperatura constante de 850 °C. Los órdenes de reacción obtenidos han variado desde $n=1$ para H_2 , $n=0.9$ para CO y $n=0.5$ para CH_4 . Estos resultados son similares a los obtenidos por otros autores que han analizado la reacción de reducción de materiales con menor contenido en Cu [87, 129, 132].

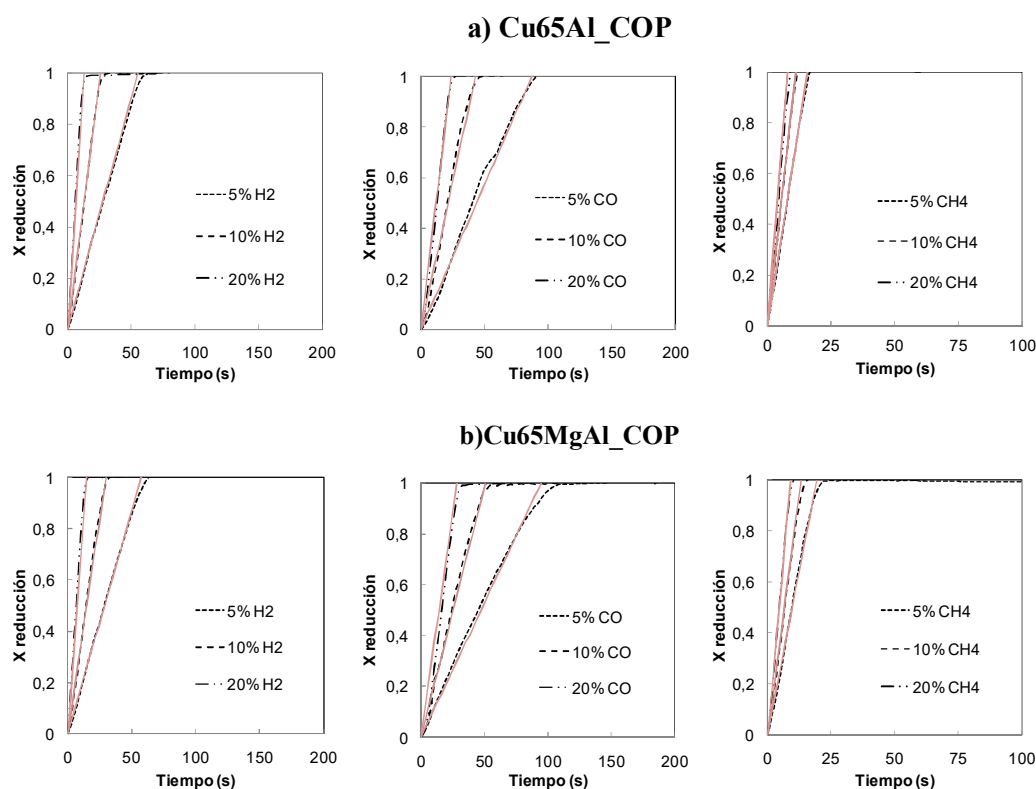


Figura 5.12. Efecto de la concentración de gas en las curvas de conversión de reducción de los materiales en forma de polvo con H_2 , CO y CH_4 a 850 °C. a) Cu65Al_COP, b) Cu65MgAl_COP. Las líneas negras son resultados experimentales y las líneas rojas son predicciones del modelo SCM considerando sólo control de la reacción química.

Por otra parte, los parámetros k_0 y E_a para la constante cinética k_{si} se han calculado a partir de los experimentos llevados a cabo sobre el efecto de la temperatura en la velocidad de reacción a una concentración fijada de gas reductor (figura 5.11). Considerando la dependencia de la k_{si}

con la ecuación de Arrhenius (ver ecuación 5.5), la representación de $\ln(k_s)$ frente $1/T$ para cada gas ha permitido determinar la E_a y el factor k_0 para cada una de las reacciones de reducción. La tabla 5.3 recoge los parámetros cinéticos obtenidos para las reacciones de reducción de los materiales de Cu con cada uno de los gases estudiados. Como se puede apreciar, se han obtenido valores muy similares para los dos materiales en forma de polvo, independientemente del soporte empleado. Como era de esperar a partir de la comparación de las curvas de la figura 5.11, los mayores valores de energía de activación se obtuvieron para el CH_4 (60 kJ mol^{-1}) con respecto al resto de gases (en torno a 26 kJ mol^{-1} para CO , 10 kJ mol^{-1} para H_2) que mostraron una menor dependencia con la temperatura de reacción. En la figura 5.12 se han representado las predicciones teóricas (líneas rojas) obtenidas mediante el modelo SCM con control químico. Como se puede apreciar, se ha conseguido una buena concordancia entre las curvas experimentales y teóricas y por lo tanto, se podría afirmar que las partículas siguen un SCM con régimen cinético en el caso de los tres gases estudiados.

Tabla 5.3. Parámetros cinéticos para las diferentes reacciones de reducción de materiales de Cu soportados sobre Al_2O_3 and MgAl_2O_4 .

	Cu65Al_COP Materiales			Cu65MgAl_COP Materiales		
	H_2	CO	CH_4	H_2	CO	CH_4
n	1 $R^2 = 0,9899$	0,9 $R^2 = 0,9990$	0,5 $R^2 = 0,9991$	1 $R^2 = 0,9976$	0,9 $R^2 = 0,9974$	0,55 $R^2 = 0,9985$
k_0, $\text{mol}^{1-n} \text{ cm}^{3n-2} \text{ s}^{-1}$	35 $R^2 = 0,9915$	32 $R^2 = 0,9965$	5 $R^2 = 0,9914$	32 $R^2 = 0,9858$	25 $R^2 = 0,9909$	6 $R^2 = 0,9919$
E_A, kJ mol^{-1}	$10 \pm 0,3$	$25 \pm 0,4$	$60 \pm 0,6$	$10 \pm 0,3$	$26 \pm 0,5$	$59,5 \pm 0,5$
b	1	1	4	1	1	4
Parámetros difusionales:						
D_i (m^2/s)	$8,10 \times 10^{-4}$	$2,07 \times 10^{-4}$	$2,34 \times 10^{-4}$	$8,10 \times 10^{-4}$	$2,07 \times 10^{-4}$	$2,34 \times 10^{-4}$
D_{Kd} (m^2/s)	$2,55 \times 10^{-5}$	$6,82 \times 10^{-6}$	$9,02 \times 10^{-6}$	$5,80 \times 10^{-4}$	$1,55 \times 10^{-5}$	$2,05 \times 10^{-5}$
D_e (m^2/s)	$4,95 \times 10^{-5}$	$1,32 \times 10^{-5}$	$1,74 \times 10^{-5}$	$2,02 \times 10^{-4}$	$5,39 \times 10^{-5}$	$7,05 \times 10^{-5}$
τ_{pore}	1,14			1,10		

Por otra parte, un aspecto importante a destacar es que los materiales han mostrado en el rango de temperaturas de operación de la etapa de reducción/calcinación del proceso Ca-Cu, una reacción más rápida con H_2 que con el resto de gases como se puede comprobar a través de la determinación de la constante de reacción a una determinada temperatura, siendo las reacciones con CO y CH_4 más lentas en concordancia con resultados publicados en literatura [87, 138, 141]. Además, mediante la constante cinética obtenida para la reacción de reducción con CH_4 se puede afirmar que este gas es el menos reactivo de todos los agentes reductores estudiados.

5.2.2.2. Aplicación en pellets de parámetros cinéticos obtenidos para partículas

En base a los resultados obtenidos con respecto a la cinética de reducción en forma de polvo y a la información obtenida a través de la figura 5.1, se ha seleccionado el modelo SCM con geometría cilíndrica para explicar el patrón de la reacción de reducción de los materiales en forma de pellet. De la misma forma que durante el estudio de la cinética de oxidación, se han estudiado dos casos diferentes para determinar cual permite predecir de forma más aproximada los resultados experimentales obtenidos en TGA: control único de la reacción química y control mixto por parte de la difusión interna y la reacción química. En este sentido, para evaluar el carácter intrínseco de los parámetros cinéticos obtenidos para materiales en polvo, éstos han sido incorporados en la expresión 5.3 que considera geometría cilíndrica.

Por otra parte, se ha aplicado también el SCM con control mixto que considera la difusión interna y la reacción química. Al igual que en el caso del estudio de la cinética de oxidación, teniendo en cuenta la simetría de los pellets y los resultados similares obtenidos aplicando el SCM con control cinético tanto para pellets con geometría cilíndrica como esférica (ver Figura 5.13), por simplicidad en cálculos se ha considerado geometría esférica para describir la ecuación global del modelo SCM que tiene en cuenta los términos de transferencia de masa, difusión interna y reacción química. En concreto se ha utilizado la ecuación 5.6 aplicada a la reducción, considerando que no se produce transferencia de masa externa bajo las condiciones de operación evaluadas y por lo tanto, el primer término de dicha expresión puede eliminarse. Como en el caso del estudio de la cinética de oxidación, la difusividad efectiva (D_e) se ha determinado mediante la aplicación de las expresiones 5.7 – 5.11, y los resultados obtenidos para los diferentes parámetros difusionales se detallan en la última parte de la tabla 5.3.

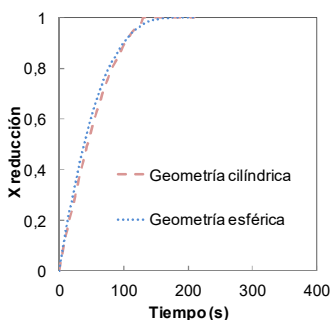


Figura 5.13. Comparación de los resultados obtenidos considerando geometría esférica y cilíndrica para el pellet P_ Cu65Al_COP_a con 20%vol. H₂ (1 bar, 850 °C).

Los valores de D_e , junto con los parámetros cinéticos k_{si} y n calculados para los materiales en forma de polvo asumiendo SCM con control cinético (los cuales se muestran en la tabla 5.3) se han evaluado mediante la ecuación 5.6 para cada uno de los gases analizados en las condiciones específicas de temperatura y concentración. El parámetro rc es entonces la única incógnita de dicha ecuación, lo que ha permitido evaluar la evolución de rc en función del tiempo utilizando el método de Runge-Kutta de 4º orden (RK4) mediante programación en Visual Basic. Los resultados obtenidos mediante este modelo (líneas azules) se han representado junto con los resultados obtenidos mediante el SCM que sólo considera reacción química (líneas rojas) en la figura 5.15.

La figura 5.14 muestra el efecto de la temperatura en la conversión de reducción de los pellets en el rango de 700 °C hasta 870 °C, para una concentración del 10%vol. de gas reductor en N_2 . Como era de esperar, la velocidad de conversión ha aumentado con el incremento en la temperatura de reducción. Además, en similitud con los materiales en forma de polvo, se ha alcanzado conversión completa de los pellets en menos de 250 s usando H_2 y CH_4 sin embargo, este tiempo se ha incrementado hasta los 500 s para el CO , en concordancia con los resultados obtenidos para partículas. Si comparamos los resultados obtenidos para ambos materiales, se han registrado velocidades para la reacción de reducción con H_2 más rápidas en el caso del pellet sobre $MgAl_2O_4$. En este sentido, mientras que para éste pellet se obtuvo conversión completa tras 150 s, en el caso del pellet sobre Al_2O_3 se necesitaron tiempos mayores, del orden de 220 – 250 s. Esta tendencia se ha visto revertida en el caso de la utilización de CH_4 como gas reductor, lo que ha implicado mayores velocidades de reacción para el pellet sobre Al_2O_3 . En general, sin tener en cuenta el gas empleado, el tiempo necesario para la conversión completa de los pellets ha resultado ser en torno a 10 veces el tiempo de conversión de las partículas, lo que se puede deducir a la vista de las figuras 5.11 y 5.14.

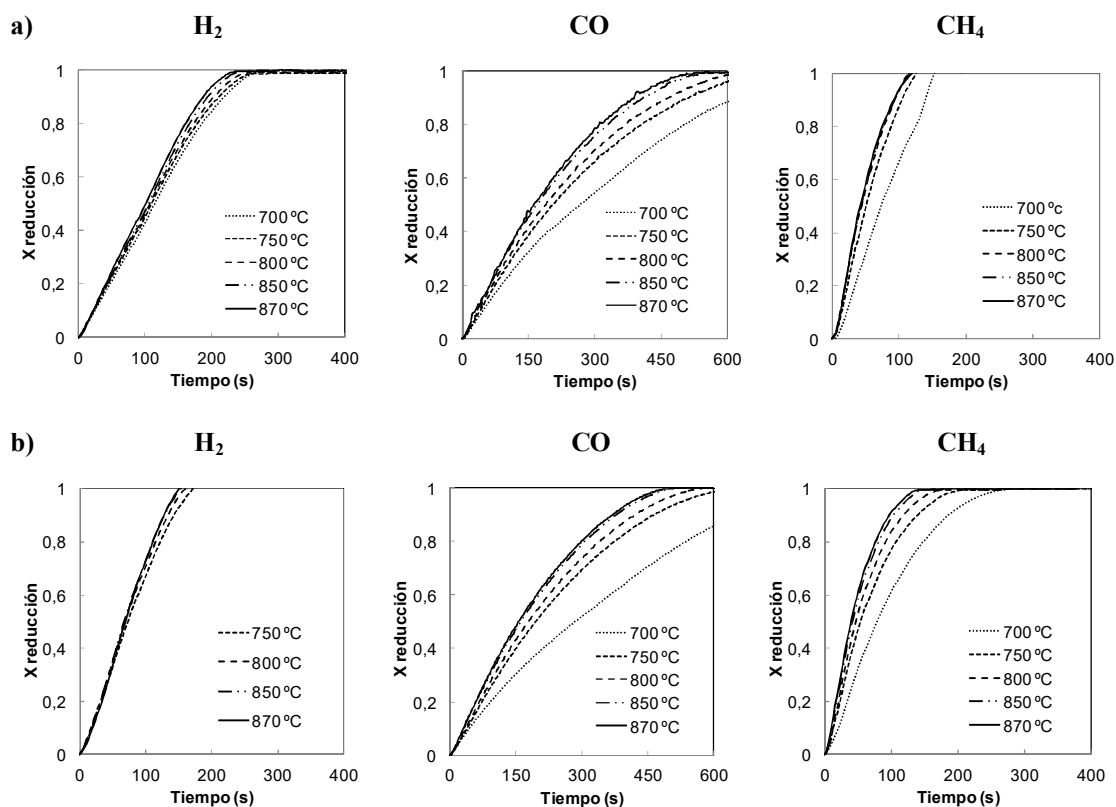


Figura 5.14. Efecto de la temperatura en las curvas de conversión de reducción de los pellets de CuO. a) P_Cu65Al_COP_a, b) P_Cu65MgAl_COP : (izquierda) 10%vol. H_2 ; (centro) 10%vol. CO; (derecha) 10%vol. CH_4 en N_2 .

Los resultados experimentales obtenidos para la conversión de reducción en función de la concentración de gas a 850 °C para cada uno de los pellets estudiados, se muestran en la figura 5.15 (líneas negras discontinuas). En esta figura se han incluido también las predicciones del modelo SCM que considera control único por parte de la reacción química (líneas rojas) representado por la ecuación (5.3) y el SCM que considera control mixto de la reacción química y la difusión interna (líneas azules) y que viene dado por la ecuación (5.6). Se puede observar, que para el caso del pellet soportado sobre $MgAl_2O_4$, se ha obtenido una segunda pendiente marcada en las curvas de conversión de reacción cuando se emplean CO o CH_4 como gases reductores. Esta variación en la pendiente durante la reacción de reducción con dichos gases es más pronunciada para concentraciones bajas de gas reactante lo que indicaría que la resistencia a la difusión hacia el núcleo central del pellet comienza a ser más importante para concentraciones por debajo del 10 %vol. de CH_4 y CO. De hecho, se puede apreciar a partir de las predicciones del SCM que se muestran en la figura 5.15, que el SCM con control mixto de la reacción química y la difusión predice bastante bien las curvas de conversión de reducción para el pellet P_Cu65MgAl_COP cuando se utilizan CO o CH_4 como agentes reductores. Sin

embargo, si observamos las curvas de conversión de reducción obtenidas para este pellet con H_2 , aplicando el SCM con control cinético se consiguió realizar un buen ajuste de los datos experimentales. Finalmente, comparando las curvas de conversión de reducción obtenidas para ambos materiales, se ha podido apreciar que el soporte inerte presente en el material tiene un efecto en la reactividad de cada uno de los pellets, siendo el tiempo necesario para la conversión completa algo menor para el pellet soportado sobre Al_2O_3 que para el que contiene $MgAl_2O_4$. En cualquier caso, los datos experimentales obtenidos para la conversión de reducción del pellet P_Cu65Al_COP_a con cualquiera de los gases analizados, se ajustaron mejor con el SCM con control químico que con el SCM que considera un control mixto. Aunque las curvas de conversión para ambos pellets con H_2 resultaron similares, en el caso del pellet sobre $MgAl_2O_4$ la reacción de reducción con CO y CH_4 fue siempre algo más lenta que la del pellet sobre Al_2O_3 .

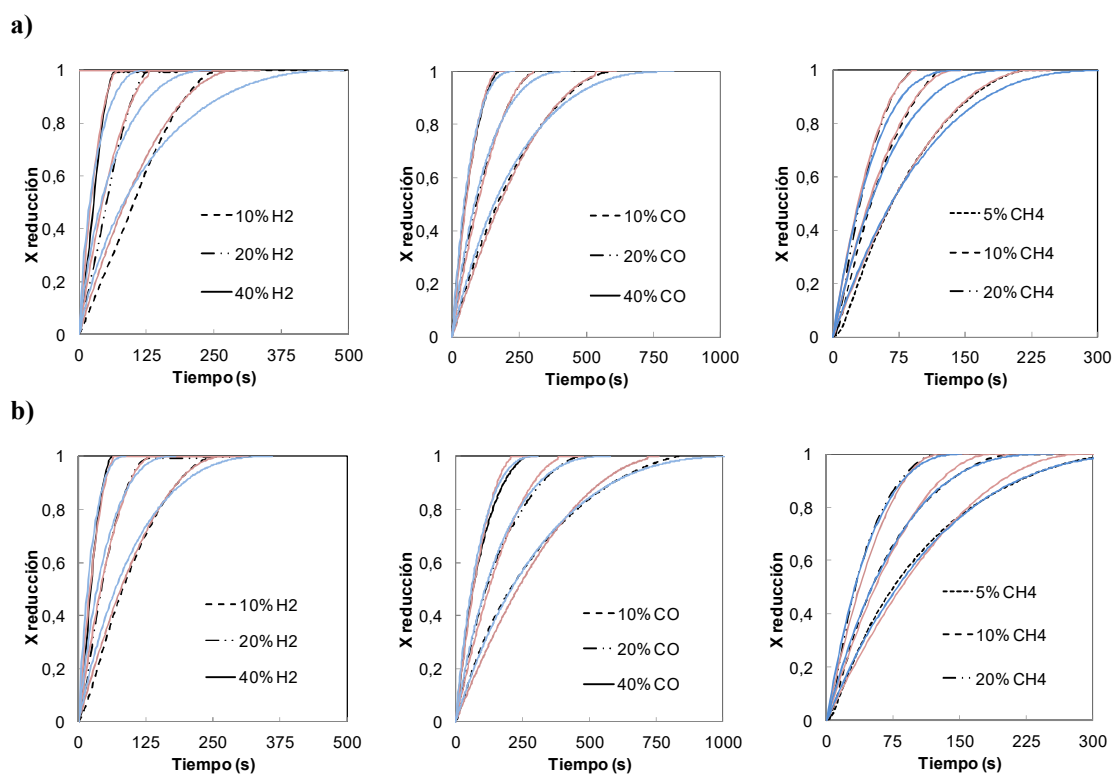


Figura 5.15. Efecto de la concentración de gas en las curvas de conversión de reducción de los pellets de CuO con H_2 , CO y CH_4 a la temperatura de reacción de $850\text{ }^{\circ}C$. a) P_Cu65Al_COP_a, b) P_Cu65MgAl_COP. Las líneas negras discontinuas representan los resultados experimentales, las líneas rojas son predicciones del SCM con control cinético y las líneas azules son predicciones del SCM que considera control mixto de la reacción química y la difusión.

5.2.2.3. Tests de reducción con composiciones de gas características en el proceso

Una vez se determinaron los parámetros cinéticos que gobiernan las reacciones de reducción de los materiales con cada uno de los gases, se han realizado dos experimentos adicionales para validar dichos parámetros utilizando mezclas de gas conteniendo H_2 , CO y CH_4 , como es lo esperado bajo condiciones de proceso realistas para la etapa de calcinación/reducción del proceso Ca-Cu. La idea de esta experimentación fue investigar el efecto de mezclas de gases reductores (H_2 , CO y/o CH_4) en las curvas de conversión. De esta forma, se realizó un primer experimento utilizando una composición de gas típica de una etapa de enfriamiento intermedia entre la etapa de calcinación/reducción y la etapa SER del proceso Ca-Cu (típicamente denominada etapa C' en la mayoría de los trabajos relacionados con el proceso Ca-Cu y con una composición de 70,4 %vol. H_2 , 26,4 %vol. CO , 1,3 %vol. CH_4 a 870 °C y 1 bar), y un segundo experimento con la composición típica de salida de una etapa de pre-reformado adiabático 45 %vol. CH_4 , 7,3 %vol. H_2 , 10 %vol. CO_2 y 37,7 %vol. N_2 a 870 °C y 1 bar). En la figura 5.16 se muestra la comparación de los resultados experimentales obtenidos para el pellet P_Cu65Al_COP utilizando cada una de las composiciones de gas de síntesis previamente mencionadas (símbolos) y las predicciones del SCM considerando control químico (líneas negras).

En este caso, el tiempo necesario para alcanzar conversión completa para cada gas de forma individual (esto es τ_i) se ha determinado mediante la expresión (5.4) utilizando los parámetros cinéticos específicos para cada gas que aparecen detallados en la Tabla 5.4. Entonces, el tiempo necesario para la conversión completa del pellet para la mezcla de gas se asume que se puede calcular a partir de la ecuación (5.13), como suma de las reactividades de cada uno de los gases individualmente. Dicha expresión considera que la reacción de reducción con los tres gases tiene lugar de forma simultánea, teniendo en cuenta la tendencia observada por otros autores [141].

$$\tau_{mix} = \frac{1}{\frac{1}{\tau_{H_2}} + \frac{1}{\tau_{CO}} + \frac{1}{\tau_{CH_4}}} \quad (5.13)$$

La predicción obtenida a través de las curvas que aparece en la figura 5.16 ha corroborado que la evolución de la conversión del pellet se puede predecir de forma adecuada a partir de la suma de la contribución de cada gas en la reacción.

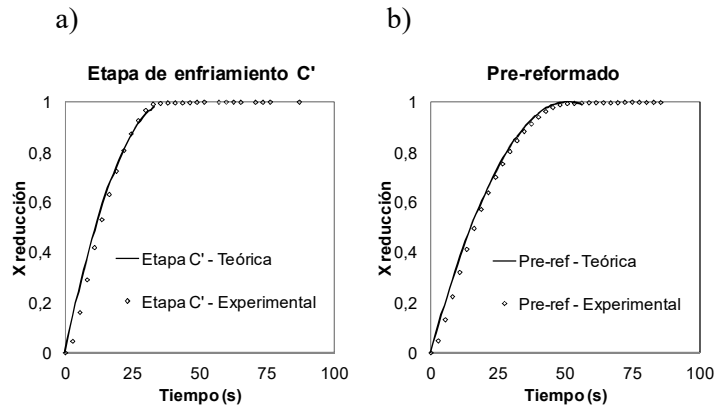


Figura 5.16. Evaluación de la conversión experimental y teórica del pellet P_Cu65Al_COP_a para dos composiciones diferentes de gas de síntesis provenientes de: a) una etapa de enfriamiento C', y b) un pre-reformado adiabático.

Del mismo modo, las curvas de conversión de reducción para el pellet soportado sobre MgAl_2O_4 han sido representadas siguiendo el mismo procedimiento para calcular τ_{mix} que en el caso del pellet sobre Al_2O_3 . En la figura 5.17 se muestra la comparación de las curvas de conversión obtenidas para los dos pellets para el caso del experimento realizado con una composición típica de gas proveniente de una etapa de enfriamiento/reformado y para el experimento con composición característica de un pre-reformado adiabático. Como se puede observar, se han obtenido cinéticas de reducción más rápidas en el caso de los dos experimentos para el pellet soportado sobre Al_2O_3 (líneas continuas) que para el pellet soportado sobre MgAl_2O_4 (líneas discontinuas), lo que era de esperar en vista de los resultados obtenidos en la figura 5.15.

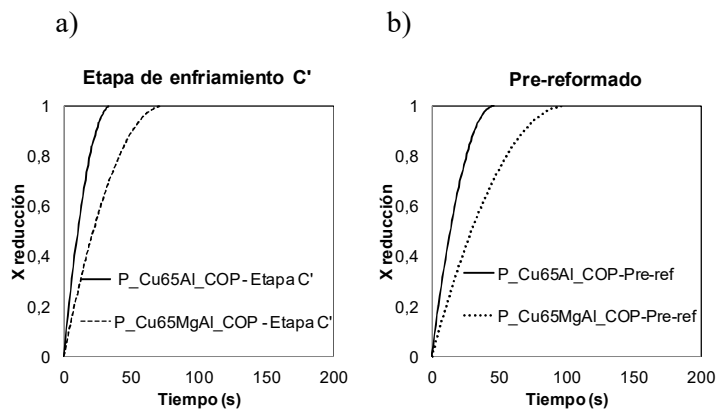


Figura 5.17. Comparación entre las curvas de conversión predichas mediante el SCM con control químico para los pellets P_Cu65Al_COP_a y P_Cu65MgAl_COP para dos composiciones de gas de síntesis provenientes de: a) etapa de enfriamiento C', y b) pre-reformado adiabático.

5.2.2.4. Análisis sobre el acoplamiento entre la reducción del material de Cu y la calcinación del CaCO_3

Por último, se ha realizado un análisis simplificado sobre el acoplamiento entre el calor liberado por la reducción del material de Cu y la demanda energética requerida para la calcinación del CaCO_3 que tendrán lugar en la etapa de calcinación/reducción (C) del proceso Ca-Cu. El presente análisis se ha desarrollado asumiendo que la reacción del CuO y la calcinación del CaCO_3 tienen lugar a la misma temperatura para analizar cómo la energía involucrada en cada una de las reacciones pueden influenciar a la evolución del frente de reacción a lo largo del reactor. En las ecuaciones 1.6 – 1.8 que aparecen en el Capítulo 1 de esta tesis se detallan las entalpías de reducción del CuO con cada uno de los gases reductores utilizados.

En primer lugar, se ha determinado el valor de la entalpía global de la reacción de reducción dentro de la etapa de calcinación/reducción en $-108,19 \text{ kJ/molCuO}$ a 870°C y 1 bar, teniendo en cuenta la composición característica de una etapa de enfriamiento/reformado (70,4 % vol. H_2 , 26,4 %vol. CO y 1,3 %vol. CH_4) [95]. Este valor de entalpía se mantiene bastante constante en el rango de temperaturas de interés ($-109,17 \text{ kJ/molCuO}$ a 915°C). El calor liberado por el pellet de CuO durante el transcurso de las reacciones de reducción ha sido determinado teniendo en cuenta el número de moles de oxígeno liberados durante cada reacción y la entalpía global de la reacción en las condiciones específicas de temperatura y composición de gas. En la figura 5.18(a y b) se ha representado la velocidad de liberación de calor (J/s) frente al tiempo obtenida para el pellet oxidado P_Cu65Al_COP a 870°C . El calor total liberado por un pellet de CuO durante la reacción de reducción que tendrá lugar en la etapa de calcinación/reducción del proceso, se ha determinado en 67,4 J que se liberan en un período aproximado de 40 s en el rango de temperaturas de interés (850°C - 915°C). La evolución de la velocidad de liberación de calor con el tiempo para dicho pellet no se espera que experimente variaciones significativas para este rango de temperaturas, dado que las energías de activación para las reacciones (1.6) a (1.8) son relativamente bajas (ver tabla 5.4 de parámetros cinéticos para reacciones de reducción).

La figura 5.18(a) también incluye la curva de energía necesaria para llevar a cabo la calcinación del CaCO_3 a tres temperaturas diferentes. Para determinar la demanda energética necesaria (J/s) de la reacción de calcinación con el tiempo, se ha seleccionado un ratio molar típico de 2 ya que, éste valor sería adecuado para la composición de gas reductor analizada. Por su parte, el valor de la constante cinética intrínseca para la reacción de calcinación se ha seleccionado a partir de los datos publicados en literatura [142], ignorando el término de difusión del CO_2 formado a través de la estructura porosa del pellet basado en CaO. De este modo, se han

utilizado los parámetros cinéticos obtenidos en dicho trabajo para una caliza con un 96,1% en peso de CaO, un 1,2% en peso de MgO y un 1,1% en peso de SiO₂ (denominada caliza A en dicho trabajo) para analizar la evolución de la conversión de calcinación. Entonces, la evolución de la reacción de calcinación se determinó considerando un factor pre-exponencial de 2056970,3 m³/kmol s y una energía de activación de 112 kJ/mol para la caliza. Dichos parámetros se incluyeron en la expresión de Arrhenius definida mediante la ecuación (5.5) para determinar la constante de velocidad de la reacción de calcinación (k_{calc}) y después la conversión de calcinación se predijo mediante la aplicación de la siguiente fórmula:

$$X_{calc} = 1 - \left(1 - \left(\frac{1}{3} \cdot k_{calc} \cdot t \cdot (C_{CO_2,g} - C_{CO_2,eq})\right)^3\right) \quad (5.16)$$

Dónde t representa el tiempo, $C_{CO_2,g}$ es la presión parcial de CO₂ en el gas y $C_{CO_2,eq}$ representa la presión parcial de CO₂ en el equilibrio.

Para calcular la curva de demanda energética requerida por la calcinación, se ha considerado una presión parcial de CO₂ de 0.4 bares y una entalpía de calcinación de +178,8 kJ/mol (inversa a carbonatación representada en reacción 1.4 en Capítulo 1), las cuales se corresponde con las condiciones esperadas a la salida de la etapa de calcinación/reducción [95]. La energía de activación de la reacción de calcinación es alta (112 kJ/mol CaCO₃) en comparación con las energías de activación de las reacciones de reducción de CuO. Esto significa que la energía demandada por la calcinación (en J/s) tiene una dependencia fuerte con la temperatura. Para realizar las predicciones de la evolución de la conversión de calcinación, se consideraron diferentes temperaturas de operación (ver figuras 5.18(a) y 5.18(b)). Además, se consideró la posibilidad de tener una reacción de calcinación ligeramente más lenta durante la operación del proceso Ca-Cu, lo que fue analizado suponiendo valores menores para la constante de reacción (ver figura 5.18(b)).

De acuerdo con la figura 5.18(a), el mejor ajuste entre la velocidad de liberación de energía y la demanda de energía tiene lugar a 880 °C. Además, a la vista de los resultados que aparecen en la figura 5.18, se puede afirmar que cuando se considera la utilización de una temperatura superior a 900 °C para la reacción de calcinación, lo que podría representar una situación en la que la reacción de reducción tiene lugar de forma rápida causando un incremento de temperatura en el lecho de sólidos, la reacción de calcinación se ve acelerada. Sin embargo, ese incremento de temperatura no resulta suficiente para suplir el balance de energía en el lecho de sólidos y los frentes de reacción tanto para la reacción de reducción como para la de calcinación no evolucionarían simultáneamente lo largo del lecho. Por otro lado, si se considera que la reacción de calcinación tiene lugar a 870 °C, se produce un exceso de calor durante los primeros

segundos que podría aumentar la temperatura del lecho y acelerar la reacción de calcinación, encontrándose de nuevo ambos frentes cercanos solamente a 880 °C.

La figura 5.18(b) muestra el análisis de sensibilidad con respecto a la constante cinética de calcinación. Como se ha mencionado anteriormente, el valor para la constante cinética de calcinación se tomó de los datos publicados en bibliografía para calcular la velocidad de la demanda energética requerida cuyos resultados se muestra en la figura 5.18(a). Sin embargo, debido al hecho de que los materiales utilizados en el proceso Ca-Cu tienen que encontrarse en forma de pellet, el término de difusión del CO₂ liberado durante la calcinación hacia la fase global de gas podría ralentizar la cinética de esta reacción. Con el objetivo de estudiar este posible efecto, se ha analizado en la figura 5.18(b) el efecto que tendría en la demanda de energía una constante cinética de calcinación menor. Como puede apreciarse, sería necesaria una temperatura más alta en el lecho para sincronizar los dos frentes de reacción si se considera que la calcinación sigue una cinética más lenta. En vista de los resultados experimentales que se han obtenido, el material de CuO seleccionado presenta una cinética de reducción apropiada para sostener la etapa de reducción/calcinación bajo condiciones de operación adecuadas para el proceso Ca-Cu [95].

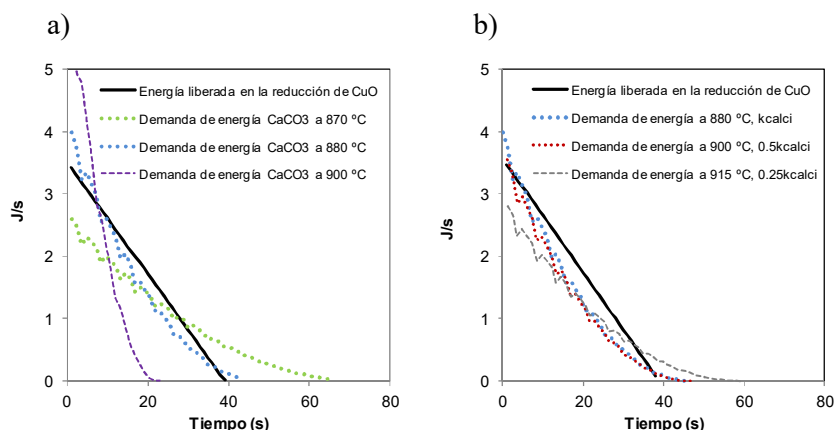


Figura 5.18. a) Comparación entre la energía liberada y la demanda de energía para el pellet P_Cu65Al_COP bajo condiciones de la etapa C; b) Análisis de sensibilidad para las predicciones realizadas a partir de la constante cinética de calcinación a distintas temperaturas y bajo las condiciones de proceso de la etapa C.

5.3. CINÉTICAS REDOX DE MATERIAL MIXTO

En el presente apartado se ha estudiado la cinética de oxidación y reducción del material mixto cuya caracterización y estabilidad química se ha estudiado en el apartado 4.4. del Capítulo 4 siguiendo el procedimiento experimental que se ha detallado en el apartado 3.3.1.3.2. en el Capítulo 3. La evolución de las reacciones de oxidación (con O_2) y reducción (con H_2 , CO y CH_4) fueron estudiadas con partículas carbonatadas ya que la oxidación del material de Cu en el proceso Ca-Cu se realiza con el material en el lecho en estado carbonatado (tras la etapa SER) y la etapa de reducción/calcinación también tiene lugar con material carbonatado en el lecho. Sin embargo, se ha estudiado también la reacción de reducción con H_2 en partículas calcinadas de material mixto para determinar la velocidad de reacción cuando parte de las partículas en el lecho se encuentren calcinadas a medida que la etapa de reducción/calcinación avanza. Los experimentos se llevaron a cabo en la TGA descrita en el apartado 3.3.1.1. del Capítulo 3. El material mixto presenta un contenido en Cu aproximado del 42,3% en peso y las partículas de este material presentan un tamaño comprendido entre 0,8 – 1 mm.

5.3.1. Cinética de reducción

En la figura 5.19 se muestra el efecto de la temperatura de reacción, en el rango de 800 a 880 °C, en la conversión de las partículas carbonatadas de material mixto empleando un 5% vol. de agente reductor. Como era lo esperado, la velocidad de conversión durante la reducción se vio aumentada con el incremento de la temperatura de reacción. Como se puede apreciar, este es un aspecto que también se observó durante las reacciones de reducción de materiales de Cu (ver figuras 5.11 y 5.14) estudiados en condiciones de temperatura similares. En el caso de la conversión de reducción de las partículas carbonatadas de material mixto con H_2 , se alcanzó la conversión completa antes de 50 s en todo el rango de temperaturas estudiadas sin embargo, empleando CO o CH_4 este tiempo ascendió hasta 80 s para la temperatura menor analizada (800 °C). Además, en similitud con los resultados presentados para materiales de Cu en el apartado 5.2.2 que se recogen en un trabajo que será recientemente publicado [143], se puede apreciar que el efecto de la temperatura en la evolución de la conversión de reducción es mayor en el caso de usar CH_4 como agente reductor lo que se intuye que estaría asociado con una mayor energía de activación para esta reacción que para las reacciones con H_2 y CO . Esta tendencia ha sido también observada por otros autores durante el estudio de las reacciones de reducción de materiales de Cu [87, 138].

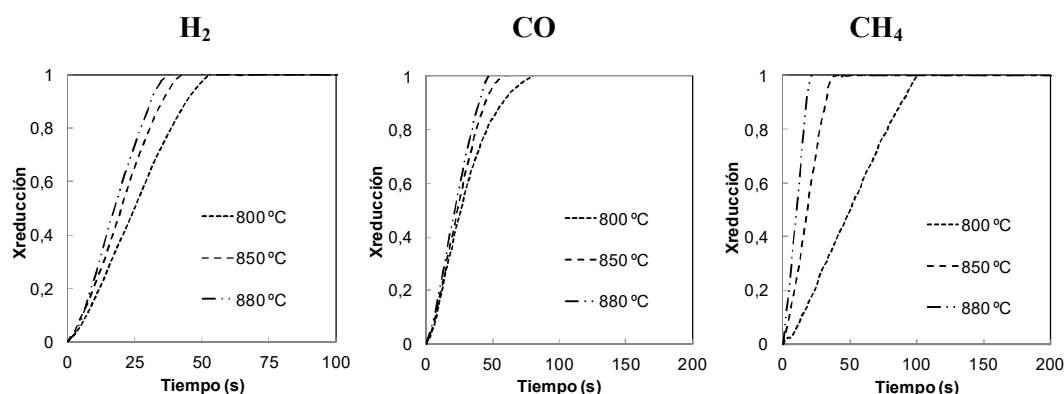


Figura 5.19. Efecto de la temperatura en la conversión de reducción de partículas carbonatadas de material mixto con 5%vol. agente reductor en N_2 .

Por otra parte, en la figura 5.20 se muestra el efecto de la temperatura de reacción, entre 800 y 880 °C, en la conversión de reducción con H_2 de partículas calcinadas de material mixto. Como se puede deducir a partir de esta figura y también a partir de los resultados que se muestran en la figura 5.19 para H_2 como agente reductor, la reducción del CuO con H_2 presentó la menor dependencia con la temperatura de entre todos los gases reductores estudiados, y este efecto fue incluso menor cuando se utilizaron partículas calcinadas de material. Esto podría deberse a que el H_2 tiene una mayor accesibilidad hacia los sitios de CuO en el caso de partículas calcinadas ya que mediante XRD se ha observado que los cristales de CaO han presentado un tamaño menor que los de $CaCO_3$ en muestras cicladas (ver tabla 4.7 en Capítulo 4) y por lo tanto el material calcinado presentaría una porosidad ligeramente mayor que el material carbonatado.

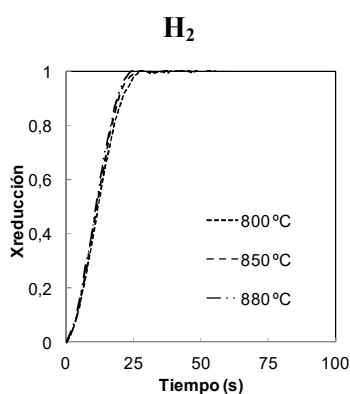


Figura 5.20. Efecto de la temperatura en la conversión de reducción con H_2 de partículas calcinadas de material mixto con 5%vol. H_2 en N_2 .

Como se puede observar en las figuras anteriores, prácticamente se obtuvieron curvas de conversión de reducción con pendiente recta. Lo que, como se mencionó en el apartado 5.2.2, es un aspecto característico en la evolución de la conversión controlada mediante reacción química [9].

Con la finalidad de corroborar la posible aplicación para estudiar la evolución de la conversión de reducción del material mixto del modelo de reacción seleccionado en el apartado 5.2.1 se tomaron también fotografías del corte transversal de partículas de material mixto a diferente nivel de conversión. En la figura 5.21 se muestra el transcurso de la reacción de reducción y oxidación en diferentes partículas de material mixto: oxidada y calcinada (a), parcialmente reducida y calcinada (b), reducida y calcinada (c), parcialmente oxidada y carbonatada (d) y oxidada y carbonatada (e). Las partículas no son idénticas unas a otras sino que presentan formas ligeramente diferentes, y además el método de preparación de muestras (embutición en resina y posterior corte y pulido) hizo que se generaran algunas grietas. Además se prestó especial atención manteniendo las muestras en un desecador para que éstas no se oxidaran o hidrataran. A pesar de que las imágenes obtenidas no son tan evidentes como en el caso de los materiales en forma de pellet estudiados en el apartado 5.2 de este Capítulo, se puede observar en la fotografías de la sección transversal de una partícula parcialmente reducida y calcinada (figura 5.21(b)) la diferenciación de un anillo de material externo de color rojo que se corresponde con el Cu reducido, mientras que en el interior existe una zona de color oscuro en la que el CuO aún no ha reaccionado. De la misma forma, en el caso de una partícula parcialmente oxidada y carbonatada (figura 5.21(d)) se ha podido distinguir un anillo externo de CuO en color negro y un evidente núcleo interno de Cu que aún no ha reaccionado de color rojizo. Entonces, en similitud con las fotografías tomadas de la sección transversal de un pellet de Cu (ver figura 5.1) parece ser que las reacciones de reducción y oxidación de las partículas de material mixto, se caracterizan por la presencia de un frente claro de reacción que se mueve hacia la zona interna de la partícula donde hay un núcleo interno de material que inicialmente no ha reaccionado.

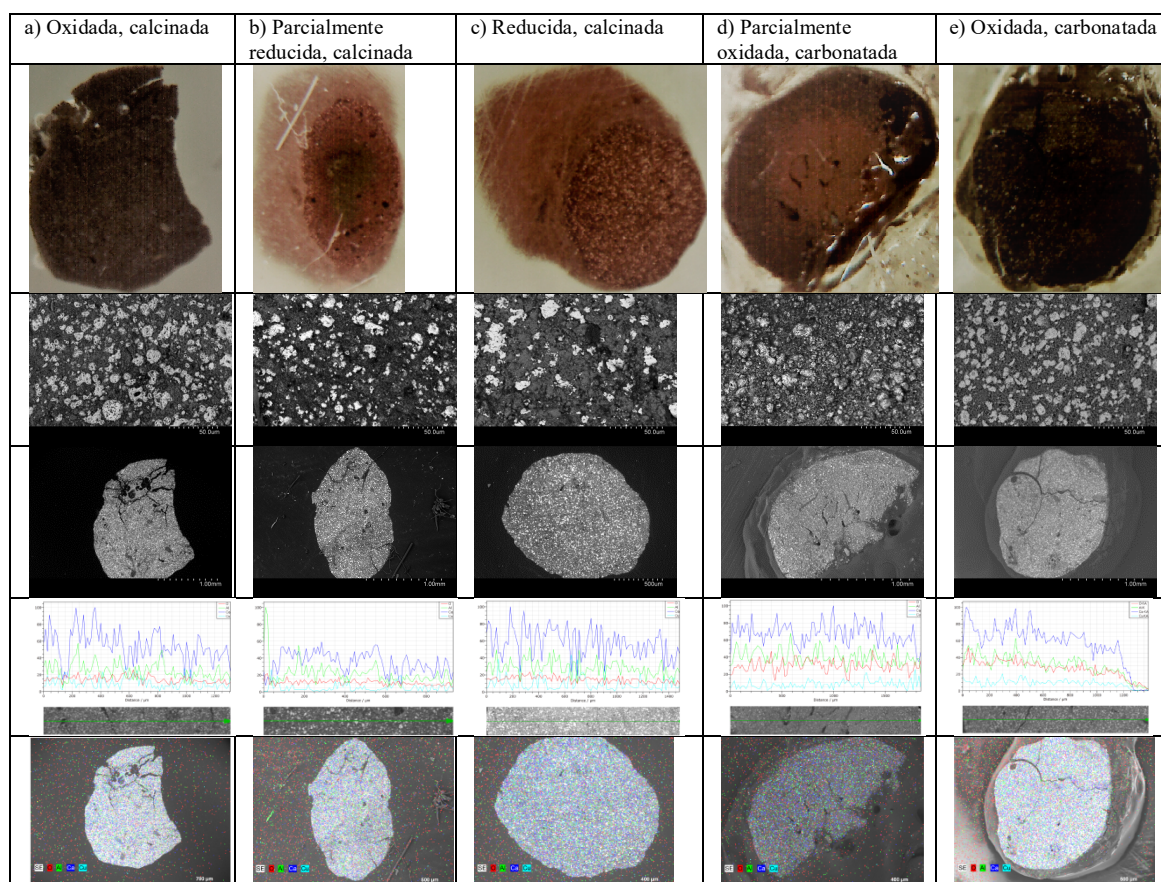


Figura 5.21. Fotografías de la sección transversal e imágenes SEM-EDX de las partículas de material mixto en diferentes niveles de conversión de las reacciones de oxidación-reducción.

Como se explicó con anterioridad en el apartado 5.1 de selección de modelo, esta tendencia es un patrón típico del modelo de núcleo decreciente (SCM) y por lo tanto, teniendo en cuenta los resultados obtenidos para materiales de Cu en el apartado 5.2 [143, 144], las gráficas de conversión obtenidas en las figuras 5.19 y 5.20 así como las fotografías de la sección transversal de partículas de material mixto a diferente nivel de conversión (figura 5.21) se consideró aplicar el modelo SCM con control químico y geometría cilíndrica (expresión 5.3) para realizar el ajuste de las curvas de reducción y oxidación obtenidas para partículas de material mixto.

La figura 5.22 muestra el efecto de la presión parcial de gas reductor a 850 °C en las curvas de conversión de reducción de partículas carbonatadas de material mixto. En todos los casos, las curvas experimentales (líneas negras discontinuas) mostraron una pendiente prácticamente recta hasta valores de conversión en torno al 95%, observándose una pequeña variación en la pendiente de las curvas para conversiones entre el 95 y el 100%. La comparación entre los resultados experimentales (líneas negras discontinuas) y los resultados teóricos (líneas azules) que se muestran en la figura 5.22 para partículas carbonatadas de material mixto sugiere que el

modelo es capaz de predecir bastante bien la conversión de reducción para los tres gases analizados.

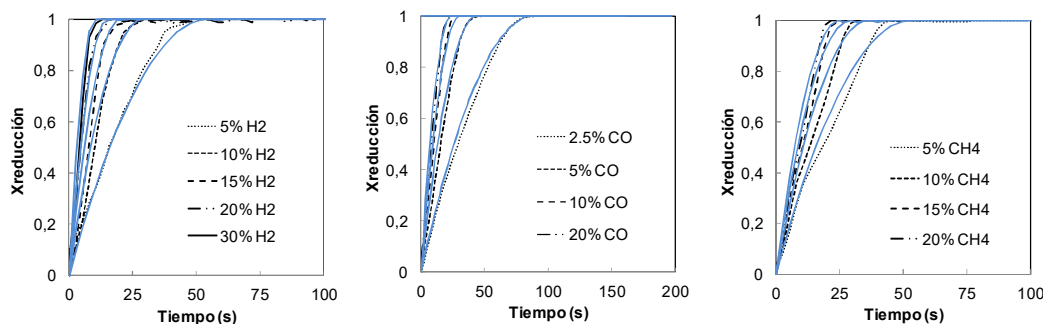


Figura 5.22. Efecto de la concentración de gas en las curvas de conversión de reducción de partículas carbonatadas de material mixto a 850 °C.

Los parámetros cinéticos de la reacción de reducción con los diferentes gases han sido determinados mediante la aplicación de las expresiones 5.3 – 5.5, correspondientes a SCM con control químico y geometría cilíndrica. Los valores obtenidos se han incluido en la Tabla 5.4 para partículas carbonatadas y calcinadas, respectivamente. Al igual que durante el estudio de las cinéticas redox de materiales de Cu, el orden de reacción fue calculado a partir de la pendiente de la representación de $\ln(\rho_b L / b \tau_i)$ frente a $\ln(C_{gi})$. Los órdenes de reacción obtenidos para cada uno de los gases, han sido $n=1$ para H_2 , $n=0,9$ para CO y $n=0,5$ para CH_4 . Las constantes cinéticas k_0 y E_A para la reacción con cada uno de los gases se determinaron a partir de la representación de $\ln(k_0)$ frente $1/T$. En concreto, E_A/R viene representada por la pendiente de la curva, mientras que $\ln(k_0)$ representa la ordenada.

En el caso de la conversión de reducción de las partículas carbonatadas se puede apreciar que la conversión completa se alcanzó de forma rápida (en menos de 50 s) para los tres gases reductores estudiados con una concentración del 10% vol. de gas reductor en la corriente. El efecto de la temperatura fue mayor cuando se empleó CH_4 como agente reductor y por lo tanto, se obtuvo un mayor valor de E_A con dicho gas (61,0 kJ/mol) respecto al resto de gases (25,2 kJ/mol para el CO, 10,4 kJ/mol para el H_2). De acuerdo con los parámetros cinéticos obtenidos y en similitud con los resultados obtenidos para materiales de Cu presentados en el apartado 5.2.2 y publicados en bibliografía [87, 138], la reacción de reducción con H_2 ha sido la más rápida, mientras que la reacción con CH_4 es la más lenta de las tres reacciones estudiadas.

Tabla 5.4. Parámetros cinéticos determinados para las reacciones de reducción de partículas carbonatadas y calcinadas (con H₂) de material mixto.

	Partículas carbonatadas			Partículas calcinadas
	H ₂	CO	CH ₄	H ₂
n	1 (R ² = 0,9956)	0,9 (R ² = 0,9995)	0,5 (R ² = 0,9974)	1 (R ² = 0,9956)
k₀, mol¹⁻ⁿ cm³ⁿ⁻² s⁻¹	20 (R ² = 0,9986)	27 (R ² = 0,9979)	1 (R ² = 0,9974)	40 (R ² = 0,9981)
E_A, kJ mol⁻¹	10,4±0,2	25,2±0,4	61,0±0,4	8,0±0,2
b	1	1	4	1

Los parámetros cinéticos para la reacción de reducción con H₂ de partículas calcinadas de material mixto, se han incluido también en la Tabla 5.4. De esta forma, comparando los resultados obtenidos para la reacción de reducción con H₂ para los materiales carbonatados y calcinados, se ha obtenido una energía de activación ligeramente superior en el caso de la reacción de reducción de las partículas carbonatadas. Este hecho era de esperar en vista de los resultados obtenidos con respecto al efecto de la temperatura de operación en la conversión de reducción con H₂ para partículas carbonatadas (figura 5.19) y calcinadas (figura 5.20). Por lo tanto, los resultados obtenidos para la reacción de reducción de partículas de material mixto calcinadas con H₂ a 850 °C (figura 5.23) fue un poco más rápida que la reacción de reducción sobre partículas carbonatadas (figura 5.22) a la misma temperatura. Este aspecto podría estar relacionado con un pequeño impedimento por parte del CO₂ capturado en las partículas carbonatadas en el acceso del gas reductor hacia los sitios de CuO activos. Sin embargo, las diferencias encontradas son pequeñas y, desde el punto de vista del modelado del reactor, los parámetros cinéticos que describen la reacción de reducción durante la etapa de reducción/calcinación podrían ser considerados como constantes.

Por otro lado, a partir de los parámetros cinéticos obtenidos para las reacciones de reducción del material mixto con los diferentes agentes reductores, se ha determinado que la velocidad de reacción (expresada como mol¹⁻ⁿ cm³ⁿ⁻² s⁻¹) del material mixto (CuO 53% en peso) para partículas carbonatadas (en torno a 7 mol¹⁻ⁿ cm³ⁿ⁻² s⁻¹ empleando H₂ como agente reductor) ha sido algo menor que la velocidad de reacción de los materiales de Cu estudiados en el apartado 5.2 (en torno a 11 mol¹⁻ⁿ cm³ⁿ⁻² s⁻¹ empleando H₂ como agente reductor) con un contenido en CuO mayor (CuO en torno al 80% en peso). Además, si tenemos en cuenta los resultados que aparecen publicados en bibliografía para un material con significativamente menor contenido en Cu (10% en peso) [129], la misma tendencia ha sido apreciada. En este sentido, otros autores [145] que han analizado la cinética de reducción de materiales de Cu con distintos contenidos (entre el 25 y el 75% en peso de CuO), también se ha podido observar un incremento en la velocidad de reacción a medida que el contenido en Cu del material fue mayor.

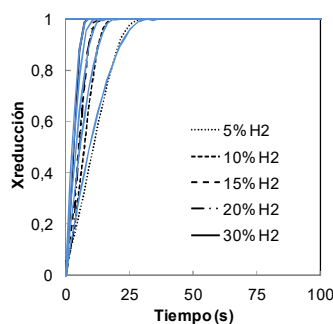


Figura 5.23. Efecto de la concentración de gas en las curvas de conversión de reducción de partículas calcinadas de material mixto a 850 °C.

5.3.2. Cinética de oxidación

La cinética de oxidación de materiales mixtos se determinó siguiendo el procedimiento experimental detallado en el apartado 3.3.1.3.2.1. detallado en el Capítulo 3 empleando la TGA que opera a presión atmosférica cuya descripción se muestra en el apartado 3.3.1.1. En la figura 5.24 se muestra el efecto de la temperatura de reacción en la conversión de oxidación desde 800 a 880 °C, para partículas carbonatadas de material mixto empleando un 5% vol. de O₂ en los experimentos. En similitud con los resultados obtenidos durante el estudio de la reacción de oxidación de materiales de Cu (ver figuras 5.4 y 5.7), la velocidad de conversión de oxidación aumentó con el incremento de la temperatura de operación. En el rango de temperaturas estudiado, la oxidación completa del material se consiguió alcanzar antes de 100 s de operación.

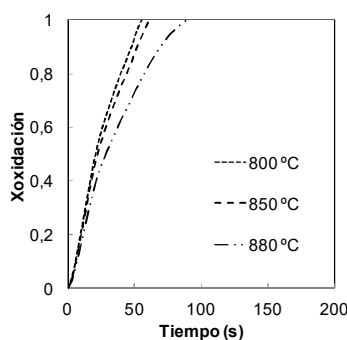


Figura 5.24. Efecto de la temperatura en la conversión de oxidación de partículas carbonatadas de material mixto con 5%vol. O₂ en CO₂.

Teniendo en cuenta las fotografías de la sección transversal de las partículas que se han mostrado en la figura 5.21, y en vista de los resultados obtenidos para la oxidación de materiales de Cu en el apartado 5.2.1, se decidió aplicar el modelo SCM con control químico y geometría

cilíndrica (expresiones 5.3 – 5.5) para estudiar la evolución de la conversión de oxidación de las partículas de material mixto.

La figura 5.25 muestra el efecto de la presión parcial de oxígeno a 850 °C en las curvas de conversión de oxidación de partículas carbonatadas de material mixto. En el caso de la reacción de oxidación, se alcanzó la conversión completa en aproximadamente 50 s empleando una corriente con un 10%vol. de O₂, obteniéndose pendientes bastante rectas en las curvas de conversión en el rango de concentraciones de O₂ estudiadas a 850 °C. Las predicciones teóricas (líneas negras discontinuas) se ajustaron bastante bien con los datos experimentales (líneas azules), como se ha representado en la figura 5.25, lo que significa que la reacción de oxidación de las partículas carbonatadas de material mixto es controlada principalmente por la reacción química.

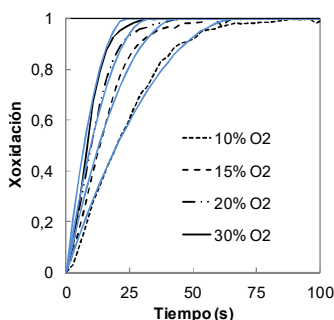


Figura 5.25. Efecto de la concentración de gas en las curvas de conversión de oxidación de partículas carbonatadas de material mixto a 850 °C con O₂ en CO₂.

Por otro lado, se determinaron también los parámetros cinéticos para la reacción de oxidación de partículas de material mixto y los resultados obtenidos se recogen en la tabla 5.5.

Tabla 5.5. Parámetros cinéticos determinados para la reacción de oxidación de partículas carbonatadas de material mixto.

	Partículas carbonatadas
	O ₂
n	0,95 (R ² = 0,9989)
k₀ , mol ¹⁻ⁿ cm ³ⁿ⁻² s ⁻¹	15 (R ² = 0,9985)
E_A , kJ mol ⁻¹	22,0±0,3
b	2

Del mismo modo que para la cinética de reducción, la cinética de oxidación obtenida para el material mixto fue algo más lenta para los materiales de Cu estudiados en el apartado 5.2, esto era un hecho a esperar dada la menor cantidad de Cu que presenta el material mixto frente a los materiales de Cu anteriormente estudiados.

En vista de los resultados obtenidos con respecto a la evolución de la conversión para las reacciones de oxidación y reducción de partículas de material mixto, los cuales pueden predecirse de forma satisfactoria mediante el SCM con control de la reacción química que también ha sido aplicado de forma óptima para describir la evolución de la conversión de las reacciones redox de materiales de Cu como se analizó en el apartado 5.2 del presente Capítulo, se puede afirmar que es posible integrar el CuO y el CaO en un solo material sin influencia significativa desde el punto de las reacciones redox.

Por otro lado, teniendo en cuenta las imágenes de corte transversal SEM-EDX obtenidas para las diferentes partículas de material mixto a diferentes niveles de conversión que se muestran en la figura 5.21, en todos los casos se pudo apreciar una distribución homogénea de las diferentes especies a lo largo de toda la partícula de material. Además, en todas ellas se observó una mezcla adecuada del Cu (partículas blancas), Ca (partículas de color gris claro) y Al (partículas de color gris oscuro) como se puede observar en las líneas EDX y mapeos EDX de las diferentes partículas. Es importante mencionar que aunque en las imágenes SEM-EDX de estas partículas se pueden observar pequeñas grietas o huecos, éstos se formaron durante la preparación de las muestras para el análisis como resultado del tratamiento de corte y pulido, ya que como se comentó en el apartado 4.4 del Capítulo 4 ninguna de las muestras estudiadas de material mixto mostró signos de aglomeración o fragmentación tras los ciclos en TGA. Por último, destacar que no se detectaron diferencias significativas en la distribución de las especies en el interior de las diferentes partículas (ver figura 5.21) lo que, teniendo también en cuenta los resultados obtenidos en la TGA, sugiere que el material presenta una buena estabilidad química y mecánica.

CAPÍTULO 6:

Experimentación en reactor de lecho fijo

Este Capítulo se centra en la experimentación llevada a cabo en reactor de lecho fijo orientada a la validación del ciclo completo Ca-Cu. De este modo, se han realizado experimentos con dos tipos de lechos uno con 3 materiales (material Cu, sorbente y catalizador) y otro con 2 materiales (material mixto y catalizador). Para ello, en primer lugar se estudió el comportamiento conjunto de la mezcla sorbente – catalizador en las plantas experimentales de micro reactor y reactor de lecho fijo que se detallan en los apartados 3.3.2. y 3.3.3, respectivamente en el Capítulo 3. Con el fin de determinar las condiciones óptimas de operación, para la mezcla sorbente-catalizador se evaluó el efecto de la velocidad espacial de CH_4 , la presión total de operación, el ratio másico sorbente/catalizador (Z) y el comportamiento de materiales ciclados. Una vez conocidos los límites operacionales de los materiales, se realizaron ciclos consecutivos Ca-Cu para la mezcla formada por tres materiales bajo las condiciones adecuadas que permiten maximizar la producción de H_2 alcanzando valores similares a los que predice el equilibrio termodinámico. Por otro lado, la mezcla formada por material mixto-catalizador también se evaluó posteriormente en las mismas condiciones de operación en ciclos consecutivos Ca-Cu. Estas condiciones de operación resultarían adecuadas para la operación del proceso a mayor escala.

6.1. DEMOSTRACIÓN DEL CICLO COMPLETO Ca-Cu DE PRODUCCIÓN DE H_2 EN LECHO FIJO CON 3 MATERIALES

6.1.1. Materiales utilizados

Sorbente

Para el desarrollo de la presente campaña experimental se ha seleccionado el sorbente sintético preparado mediante mezcla mecánica y posterior aglomeración descrito en el apartado 4.2 del Capítulo 4, constituido por 90% en peso de CaO sobre $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. La capacidad de captura de CO_2 de este material a largo plazo se sitúa en torno a 0,2 g CO_2 /g sorbente calcinado, aunque en los primeros ciclos es superior. Como se ha mencionado con anterioridad, este valor es unas 3,5 veces superior al que se obtendría empleando caliza natural.

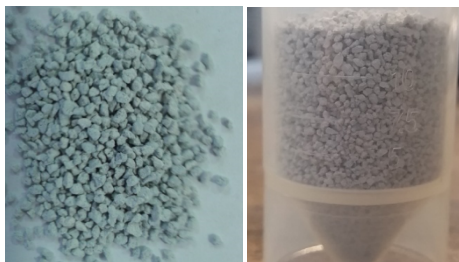


Figura 6.1. Fotografía de sorbente fresco.

Catalizador

El catalizador comercial HIFUEL® R110 previamente descrito en el apartado 4.3 del Capítulo 4, con un contenido en Ni entre el 15,9 – 20 % en peso, fue utilizado para llevar a cabo el desarrollo de la campaña experimental en lecho fijo.

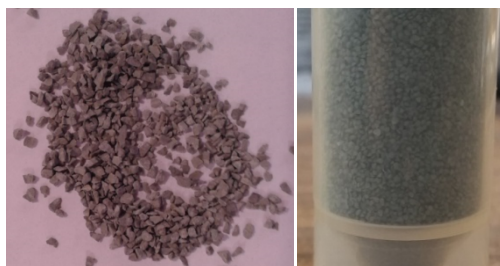


Figura 6.2. Fotografía de catalizador fresco.

Material de Cu

Con respecto al material de Cu, se ha seleccionado el pellet P_Cu65Al_COP_a, ampliamente estudiado en el apartado 4.1 y 5.1 de los Capítulos 4 y 5, respectivamente, con un contenido en Cu aproximado del 65% en peso y preparado por co-precipitación para el desarrollo de la campaña experimental que se describe en los apartados posteriores. Los pellets de tamaño 3,3 mm fueron triturados y tamizados hasta tamaños comprendidos entre 1 - 2 mm.



Figura 6.3. Fotografía de pellet P_Cu65Al_COP_a fresco triturado entre tamaños 1 - 2mm.

6.1.2. Determinación de la ventana de operación durante la etapa de producción de H_2 (etapa A) (sorbente+catalizador)

Con el objetivo de determinar las condiciones óptimas de operación para la mezcla sorbente-catalizador durante la etapa de producción de H_2 del proceso Ca-Cu vía reformado mejorado de CH_4 , se realizaron diversos experimentos previos con materiales frescos y ciclados en las plantas experimentales descritas en los apartados 3.3.2. y 3.3.3. Por un lado, el efecto de la velocidad espacial de CH_4 y la presión total de operación con materiales frescos se analizaron en la planta experimental con reactor de lecho fijo de diámetro interno 16,4 mm y longitud 75 cm cuya descripción se detalla en el apartado 3.3.3. En la tabla 6.1 se detallan las características del lecho así como las condiciones de operación utilizadas durante el desarrollo de la campaña experimental.

Tabla 6.1. Características del lecho y condiciones de operación para el estudio del efecto de la velocidad espacial de CH_4 y la influencia de la presión de operación.

	Test 1: Efecto de la velocidad espacial de CH_4 (CaO – cat)	Test 2: Efecto de la presión total de operación (CaO – cat)
Experimentación realizada en:	Planta lecho fijo descrita en apartado 3.3.3	
g sorbente	22	22
g catalizador	4,4	4,4
Altura lecho (cm)	14,1	14,1
Velocidad espacial de gas (m/s)	0,21 – 0,53	0,07 – 0,03
Velocidad espacial de CH_4 (kg CH_4 /h kg cat)	1,78 - 4	2,4
Tamaño de partícula (μm)	600 - 1000	600 - 1000
Z	5	5
% Ni en el lecho	3,1	3,1
S/C	3,2	3,2
P (bar)	1	4 - 10
T ($^{\circ}C$)	650	650

Por otro lado, la influencia del ratio Z, el efecto de los ciclos de oxidación reducción en el comportamiento de los materiales y el efecto de la velocidad espacial de CH_4 en materiales ciclados fueron también estudiados para la mezcla sorbente-catalizador en el micro reactor longitudinal de cuarzo de 300 mm con un diámetro interno de 6,8 mm descrito en el apartado 3.3.2. En la tabla 6.2 aparecen las características del lecho y las condiciones de operación empleadas para la realización de estos experimentos.

Tabla 6.2. Características del lecho y condiciones de operación para el estudio de: Test 1: Influencia del ratio Z, Test 2: Efecto de los ciclos redox en el comportamiento de materiales, Test 3: efecto de la velocidad espacial de CH₄ en materiales ciclados.

	<u>Test 1</u> : Influencia del ratio Z (CaO-cat)	<u>Test 2</u> : Efecto de los ciclos redox (CaO-cat)	<u>Test 3</u> : Efecto de la velocidad espacial de CH ₄ en materiales ciclados (CaO-cat)
Experimentación realizada en:	Micro reactor descrito en apartado 3.3.2.		
g sorbente	0,5	0,5	0,5 + (0,3 g para test a 2,5 kg CH ₄ /h kg cat)
g catalizador	0,1 - 0,033	0,1	0,1
Longitud lecho (cm)	2,0 - 4,0	2	2
Velocidad espacial de CH₄ (kg CH₄/h kg cat)	0,75	0,75	0,75 - 2,5
Tamaño de partícula (μm)	100 - 200	100 - 200	100 - 200
Z	4 - 15	4	4 - 7
% Ni en el lecho	3,3 - 1,1	3,3	3,3 - 2,1
S/C	4	4	4
P (bar)	1	1	1
T (° C)	650	650	650

Se realizó también experimentación en la planta experimental de lecho fijo de diámetro interno 16,4 mm y longitud 75 cm descrita en el apartado 3.3.3. para analizar la influencia de la adición de Cu en el comportamiento durante la etapa A del proceso de la mezcla sorbente-catalizador.

6.1.2.1. Influencia de la velocidad espacial de CH₄

Para determinar una posible ventana de operación durante la etapa SER, en primer lugar se analizó el efecto de la velocidad espacial de CH₄ a presión atmosférica para una mezcla sorbente-catalizador.

La velocidad espacial de CH₄ es un parámetro de operación significativo en el proceso SER porque afecta el rendimiento de hidrógeno y la eficiencia de captura de CO₂. Es necesario determinar los límites operacionales de los materiales de cara a conocer la mayor cantidad de CH₄ que éstos son capaces de procesar para alcanzar valores de equilibrio SER en la producción de H₂. Sin embargo, hay que tener en cuenta dos consideraciones que implicaría un aumento excesivo de la velocidad espacial de CH₄ con respecto al sorbente. Por un lado, si la velocidad espacial de CH₄ es demasiado elevada, la reacción de carbonatación puede quedar inhibida debido a que la cinética de la reacción de carbonatación puede ser más lenta que la cinética de la reacción de reformado [58]. Por otro lado, hay que considerar que aunque la velocidad espacial de CH₄ permita llevar a cabo las reacciones de reformado, WGS y carbonatación, ésta podría ser demasiado alta y saturar rápidamente al sorbente y por lo tanto, la duración del pre-

breakthrough durante la etapa SER se reduciría hasta incluso poder llegar a ser despreciable. En cuanto al aumento excesivo en la velocidad con respecto a la operación del catalizador, esto se reflejaría en que los datos experimentales obtenidos tanto en el período de pre-breakthrough como en el de post-breakthrough se alejarían de los datos del equilibrio teórico. Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, de acuerdo con publicaciones recientes sobre modelado de la etapa de producción de H_2 vía SER [53, 58, 146, 147], una velocidad espacial de CH_4 en torno a $1 \text{ kgCH}_4/\text{h kg cat}$ sería suficiente para sostener el proceso en condiciones adecuadas. Con el objetivo de explorar los límites de operación en términos de velocidad espacial de CH_4 (expresada como $\text{kg CH}_4/\text{h kg cat}$) para la mezcla sorbente-catalizador, en este apartado se detalla la experimentación realizada con 3 velocidades espaciales de CH_4 diferentes a presión atmosférica. De este modo, durante el desarrollo de estos experimentos las principales variables de operación como el ratio molar S/C, la temperatura de reformado y el ratio másico Z han sido fijados en 3,2, 650°C y $Z=5$ teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los trabajos de modelado y diseño del proceso publicados por Fernández et al. [41, 53, 58], en los que se detalla el desarrollo de un modelo matemático capaz de determinar las condiciones de operación del proceso Ca-Cu para producción de H_2 a escala industrial.

La experimentación llevada a cabo para el estudio del efecto de la velocidad espacial de CH_4 fue realizada en la planta que consta de un reactor de lecho fijo con un diámetro interno de 16,4 mm diseñado para operación isotérmica que dispone de un termopar instalado en la superficie del lecho. Durante los experimentos, se ha supuesto que las temperaturas a la entrada del lecho tanto para el gas como para el lecho son las mismas (650°C) y el sistema de control trabaja para mantener esta temperatura durante el desarrollo de los experimentos. Por su parte, el ratio molar S/C se ha fijado en un valor de 3,2 que de acuerdo con las predicciones termodinámicas operando a 650°C y 1 bar, permitiría obtener una corriente con un 95 %vol. de H_2 (base seca) [53]. La selección de un valor adecuado S/C es fundamental de cara a la obtención de un mayor rendimiento de H_2 durante la etapa SER. Así, un aumento en el ratio S/C aumentaría de forma considerable el rendimiento de H_2 obtenido y la conversión de CH_4 sin embargo también hay que tener en cuenta que ratios S/C elevados implican un mayor requerimiento energético asociado a la generación de vapor. Así, es importante destacar que la utilización de ratios molares S/C superiores a 4 apenas mejoraría la concentración de H_2 obtenida en el gas producto, especialmente en operación a presión moderada [22, 41, 119, 146, 148]. Un ratio S/C de 3,2 resulta adecuado de cara a alcanzar el compromiso entre el requerimiento energético y la producción de H_2 .

Por último, el ratio másico Z se ha fijado en 5 durante el desarrollo de estos experimentos. El parámetro Z será el encargado de determinar la duración de la etapa SER de producción de H_2

(período pre-breakthrough) a una cierta velocidad espacial de CH_4 , para una determinada cantidad de sorbente y un volumen de reactor dado. De acuerdo con los resultados obtenidos a partir del modelo desarrollado por Fernández et al. [53], y considerando el uso de un catalizador convencional de reformado basado en Ni (9% en peso de Ni sobre Al_2O_3), se podrían alcanzar rendimientos de H_2 en torno al 92% vol. empleando un ratio Z de 3. Por otra parte, es importante mencionar que el flujo de CH_4 capaz de reaccionar en el reactor dependerá de la actividad del catalizador así como de la cinética de carbonatación del sorbente [41, 53, 58, 119]. Por lo tanto, la velocidad espacial de CH_4 y la velocidad de carbonatación del sorbente expresadas como $\text{kg CH}_4/\text{h kg cat}$ y $\text{kmol CO}_2/\text{h}$ respectivamente, serán las variables que permitirán determinar las condiciones de operación adecuadas para la mezcla de materiales. Considerando el catalizador de reformado comercial HiFUEL® R110 utilizado en este trabajo, se ha seleccionado un ratio másico Z de 5 que se correspondería con un contenido del 3,1% en peso de Ni en el lecho. En la campaña experimental se ha analizado el efecto de la velocidad espacial de CH_4 entre 1,78 y 4 $\text{kg CH}_4/\text{h kg cat}$ utilizado un lecho con un contenido total de 26,4 g y tamaños de partícula comprendidos entre 600 – 1000 μm . Estas velocidades espaciales de CH_4 se corresponden con valores de velocidad lineales de gas entre 0,21 y 0,53 m/s. Las condiciones experimentales utilizadas durante el desarrollo de los experimentos aparecen reflejadas en la tabla 6.1 (Test 1).

Para estudiar el efecto de la velocidad espacial de CH_4 se realizaron ciclos consecutivos, cada uno de ellos consistente en etapas de reformado/carbonatación y posterior calcinación. Una primera etapa de adaptación de los materiales, que debían encontrarse reducidos y calcinados con anterioridad a la etapa A, se realizó al comienzo de cada ciclo mediante el calentamiento progresivo del lecho hasta 875 °C con una corriente del 10% vol. de H_2 en N_2 . En la figura 6.4(a) se muestra la composición de gas producto obtenida para cada una de las velocidades analizadas, en concreto la evolución de la composición de H_2 y CO_2 con el tiempo en base seca, libre de N_2 . Además, se muestran en la figura en líneas grises las predicciones del equilibrio termodinámicas determinadas mediante el software HSC Chemistry. Como se puede apreciar en la figura, para cada uno de los experimentos se han representado los valores experimentales en los tres períodos de reacción característicos en un proceso SER: el período de pre-breakthrough en el cual el sorbente reacciona con el CO_2 y el equilibrio de la reacción global se desplaza hacia la formación de H_2 (etapa SER), el periodo de transición o breakthrough en el que el sorbente en el lecho está alcanzando su conversión total y el contenido en H_2 en el gas producto comienza a descender progresivamente al mismo tiempo que la concentración de CO_2 aumenta, y el último período en el que el sorbente se encuentra saturado y deja de ser activo, observándose composiciones de gas típicas de una etapa SMR convencional [22]. Los resultados obtenidos del análisis del efecto de la velocidad espacial de CH_4 han demostrado que

el sistema es capaz de alcanzar composiciones de gas producto correspondientes con los valores del equilibrio teórico hasta 2,5 kg CH₄/h kgcat tanto en el período de pre como de post-breakthrough. La velocidad máxima de la reacción de carbonatación del sorbente en el lecho fue de $4,42 \cdot 10^{-2}$ kmol/h kg sorbente determinada a partir del experimento realizado a una velocidad espacial de 4 kg CH₄/hkg cat. Sin embargo, para el experimento realizado a 4 kg CH₄/h kgcat a pesar de obtenerse una curva clara de ruptura para el CO₂, no se alcanzó la composición de equilibrio durante el pre-breakthrough. En este caso entonces la concentración de H₂ obtenida fue inferior al valor teórico de equilibrio esperado, lo que podría indicar que la velocidad de la reacción de carbonatación del sorbente fue demasiado lenta bajo esas condiciones para sostener la reacción SER. Además, una vez el sorbente se hubo saturado la composición del gas producto obtenida se encontró un poco por debajo de las predicciones teóricas para la reacción SMR, lo que podría deberse a que operando a 4 kg CH₄/h kgcat estaríamos cercanos a los límites de operación del catalizador. Tras la etapa de carbonatación/calcinación se llevó a cabo una etapa de calcinación con N₂ y H₂ para evitar la oxidación del catalizador, en cada uno de los ciclos. Mediante los balances de materia al carbono para cada uno de los ciclos, se determinó la capacidad de captura de CO₂ del sorbente en 0.75 g CO₂/g material calcinado para el primer ciclo y 0.58 g CO₂/g material calcinado en el último ciclo. Se ha observado la reducción de la longitud del período de pre-breakthrough a lo largo de los ciclos como resultado de la disminución en la capacidad de captura de CO₂ por parte del sorbente y también al aumento de la velocidad espacial de CH₄. Para una velocidad de hasta 2,5 kg CH₄/hkg cat se obtuvo un rendimiento de H₂ del 93%vol. y una eficiencia de captura de CO₂ del 92%. Dichos valores disminuyeron hasta el 88%vol. de H₂ y el 80% de eficiencia de captura en el experimento realizado a 4 kg CH₄/h kgcat. En la figura 6.4(b) se han incluido los valores medios de composición de gas producto durante los períodos de pre y post-breakthrough.

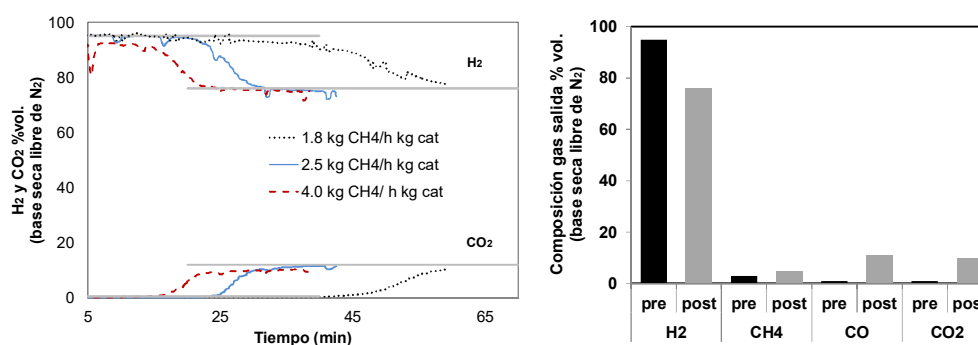


Figura 6.4. a) Efecto de la velocidad espacial de CH₄ expresada como kg CH₄/h kg cat en la composición de gas producto con el tiempo. Condiciones experimentales: S/C = 3,2, Z = 5, 650 °C y 1 bar. b) Composición del gas de salida (%vol.) durante el pre-breakthrough y el post-breakthrough para el experimento desarrollado a 2,5 kg CH₄/h kg cat

6.1.2.2. Efecto de la presión total de operación

El efecto de la presión en la etapa A del ciclo Ca-Cu ha sido analizado a una velocidad espacial de CH₄ de 2,5 kg CH₄/h kgcat, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el apartado 6.1.2.1. en los que se puede observar que para el sistema sorbente-catalizador se alcanza el equilibrio tanto en SER como en SMR operando a dicha velocidad. Se considera que esa velocidad se encuentra cerca de los límites de operación de la mezcla de materiales ya que se trata de la máxima velocidad a la que se han alcanzado valores de composición de gas correspondientes con las predicciones termodinámicas a presión atmosférica. Por lo tanto, para la campaña experimental de estudio de influencia de la presión a 2,5 kg CH₄/h kgcat, se han mantenido constantes los parámetros S/C, Z y la temperatura de reformado variando la presión total en el sistema entre 1 y 10 bares. La experimentación llevada a cabo para el estudio del efecto de la presión fue realizada en la planta que consta de un reactor de lecho fijo con un diámetro interno de 16,4 mm diseñado para operación isotérmica que dispone de un termopar instalado en la superficie del lecho. Se emplearon materiales frescos de partida, incorporándose H₂ durante la etapa de calcinación para evitar la posible oxidación del catalizador. Así se utilizó una velocidad 2,4 kgCH₄/h kgcat, un ratio másico Z = 5, un ratio molar S/C = 3,2, 650 °C y presiones totales de operación entre 4 y 10 bares (ver tabla 6.1 (Test 2)).

De acuerdo al equilibrio termodinámico, la reacción SER se ve favorecida a bajas presiones [22] ya que a medida que la reacción avanza se obtiene un incremento del número de moles en fase gas. Por otra parte, los datos del equilibrio teórico han sido determinados utilizando el software HSC Chemistry para dos ratios molares S/C (3 y 5) y dos presiones totales de operación diferentes (10 y 20 bar) en el rango de temperaturas de 600 a 850 °C y los resultados se presentan en la figura 6.5. Con respecto al equilibrio de la reacción SER, como puede apreciarse en esta figura, temperaturas superiores a 750 °C harían menos efectiva la captura de CO₂ por carbonatación de CaO lo que provocaría una disminución del H₂ producido. Por otro lado, en lo que respecta a la presión, un ratio S/C de 5 favorecería la producción de H₂ (hasta valores del 95%vol. de H₂ en base seca) incluso operando a 20 bar. Hay que tener en cuenta que en el caso de operar a la misma presión y reducir la cantidad de vapor en la alimentación hasta un ratio S/C de 3 la producción de H₂ se vería disminuida. Sin embargo, si la presión disminuye hasta 10 bar y se emplea un ratio S/C de 3 operando en torno a los 650 °C, es posible obtener una corriente de H₂ producto con un contenido superior al 93% vol.

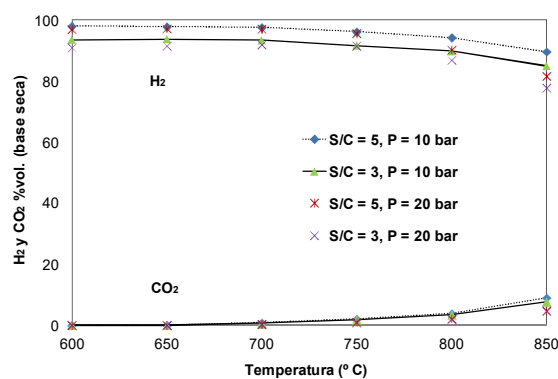


Figura 6.5. Efecto de la temperatura, presión y ratio S/C en el equilibrio SER.

En la figura 6.6 se muestra la evolución de la composición de gas producto (H_2 y CO_2 en base seca, libre de N_2) con el tiempo para las diferentes presiones estudiadas (4, 6, 8 y 10 bares), las cuales se corresponden con velocidades espaciales de 0,07 m/s, 0,05 m/s, 0,04 m/s y 0,03 m/s, respectivamente. A la vista de los resultados obtenidos durante la experimentación que se presentan en esta figura, se puede observar que la variación en la presión total en el reactor ha presentado un bajo impacto en la composición de gas producto durante la etapa SER y el lecho de sólidos ha sido capaz de alcanzar las composiciones determinadas por el equilibrio en el periodo de pre-breakthrough. Este hecho parece indicar que aunque la reacción de carbonatación del sorbente se podría ver afectada de forma negativa por la presión [99], bajo las condiciones de experimentación la velocidad de la reacción de carbonatación ha sido todavía lo suficientemente rápida para que pueda tener lugar la etapa SER. Sin embargo, es importante destacar que la velocidad lineal de gas en los experimentos a presión ha sido siempre inferior a la velocidad utilizada en los experimentos a presión atmosférica. Los balances de materia al carbono han indicado que la capacidad de captura del sorbente ha ido disminuyendo desde el primer (0,73 g CO_2 /g material calcinado) hasta el cuarto ciclo (0,65 g CO_2 /g material calcinado).

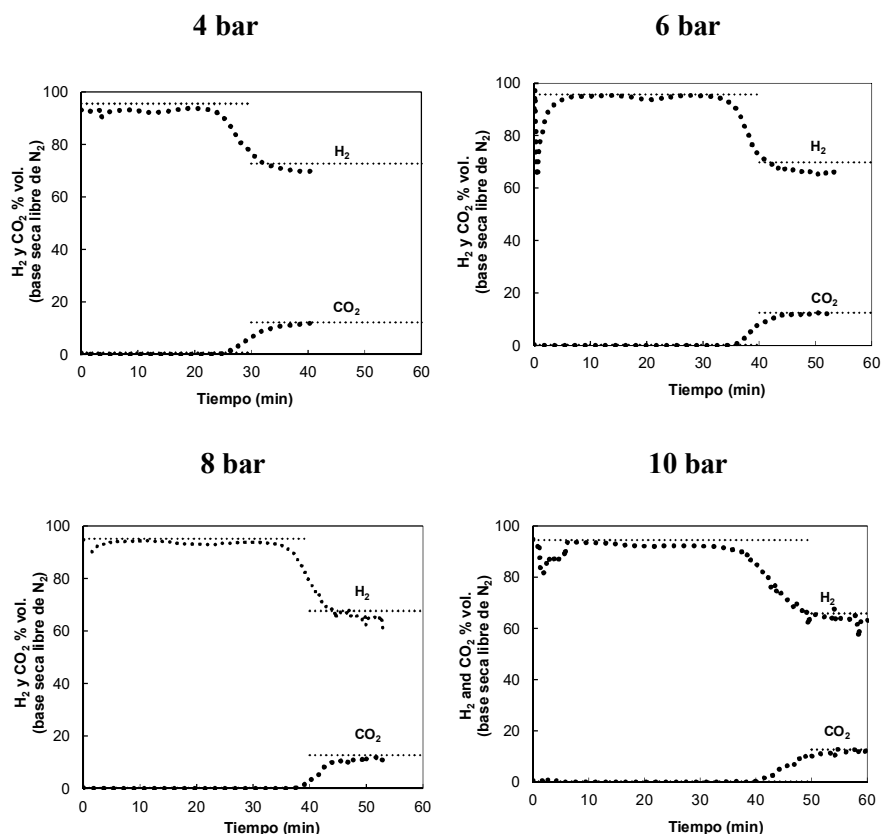


Figura 6.6. Efecto de la presión total de operación en la evolución de la composición de gas producto con el tiempo. Condiciones experimentales: S/C = 3,2, Z = 5, 650 °C y 2,5 kg CH₄/h kg cat.

6.1.2.3. Influencia del ratio Z

El ratio másico sorbente/catalizador (Z) es un parámetro crítico tanto en los procesos convencionales de reformado mejorado como en los procesos de reformado basados en ciclos Ca/Cu. En ambos casos, la proporción del catalizador y de sorbente en el reactor determinará el grado de conversión del metano y el rendimiento de hidrógeno durante la operación de la etapa SER. La presencia del catalizador como tercer sólido hace necesario minimizar la proporción de catalizador y soportes inertes en los materiales de Cu y Ca para reducir el choque térmico del lecho de sólidos y, por lo tanto, los requerimientos de calor del proceso en su conjunto [21, 25]. El ratio Z determina la cantidad de sorbente en el reactor y por lo tanto la duración de la etapa SER de acuerdo con la cantidad de CO₂ que el sorbente es capaz de capturar en ese período. Así, un mayor ratio Z permitiría trabajar a una mayor velocidad espacial referida al catalizador [53], teniendo en cuenta que esta velocidad no debe ser excesiva para que la reacción de carbonatación se produzca de forma adecuada. Por otra parte, el ratio Z también se relaciona con la cantidad de catalizador en el reactor, que tiene que tener una cantidad mínima para

mantener la reacción de reformado y minimizar los costes asociados a éste. Fernández et al. Han analizado la relación sorbente/catalizador en la producción de hidrógeno y la conversión de metano mediante una simulación teórica llevada a cabo a 650 °C, 35 bar y una relación molar S/C de 5. Los resultados de esta simulación muestran que un ratio Z de 3,3 sería suficiente para obtener una concentración de H₂ en el gas del producto de alrededor al 92%vol (base seca), lo que se aproxima al máximo permitido por el equilibrio SER en dichas condiciones. Sin embargo, ratios Z inferiores a 3,3 podrían no resultarían adecuados ya que una cantidad de catalizador demasiado baja en el lecho ocasionaría una deficiente actividad de reformado y una menor conversión de CH₄, ocasionando periodos de pre-breakthrough más largos, que llevarían a menores concentraciones de H₂ en el gas de salida y a pérdidas de CO₂ significativas.

El efecto del ratio Z másico entre 4 y 15 en la etapa SER ha sido evaluado para una velocidad espacial de CH₄ de 0,75 kg CH₄/h kgcat, un ratio molar S/C = 4, a 650 °C y 1 bar. La experimentación se llevó a cabo en el micro reactor longitudinal de 300 mm con un diámetro interno de 6,8 mm descrito en el apartado 3.3.2. Este reactor está diseñado para operar a presión atmosférica, utilizando caudales y longitudes de lecho mucho menores que la planta que dispone del reactor de lecho fijo de 16,4 mm de diámetro interno descrita en el apartado 3.3.3. Los diferentes valores para el ratio Z estudiados (desde Z = 4 hasta 15) se obtuvieron disminuyendo la cantidad de catalizador presente en el lecho, cuya longitud para Z=4 fue de 4 cm. El flujo de CH₄ alimentado se ajustó en cada uno de los experimentos, para mantener constante la velocidad espacial de CH₄. En la tabla 6.2 (Test 1) se detallan las condiciones utilizadas durante el desarrollo de estos experimentos.

En vista de los resultados que se muestran en la figura 6.7, se puede afirmar que en el rango de ratios Z analizados, el sistema fue capaz de alcanzar el equilibrio SER obteniéndose un rendimiento en torno al 92 %vol. de H₂. El balance de materia al carbono indicó una capacidad de captura mayor a 0,50 gCO₂/g sorbente en los dos primeros ciclos, en comparación con el valor de 0,39 gCO₂/g sorbente obtenido en el ciclo 7 para Z=4. Por lo tanto, a partir de este estudio se pudo deducir que la mezcla sorbente-catalizador fresca era capaz de operar satisfactoriamente bajo condiciones SER para contenidos de Ni en el lecho inferiores al 1% en peso (ratio Z = 15). Sin embargo, es importante destacar que el tiempo de pre-brakthrough se vería incrementado en gran medida en el caso de operar a los ratios Z más elevados.

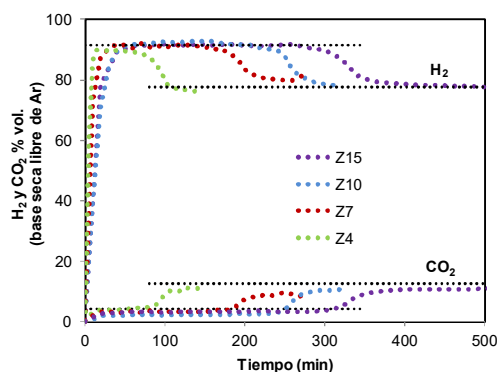


Figura 6.7. Efecto del ratio Z en la evolución de la composición de gas producto con el tiempo. Condiciones experimentales: S/C =4, Z = 4-15, 0,75 kgCH₄/hkgcat, 650 °C y 1 bar.

6.1.2.4. Efecto de los ciclos de oxidación/reducción en el comportamiento de los materiales

Dado que todos los materiales involucrados en el proceso Ca-Cu se verán sometidos a condiciones oxidantes y reductoras durante las reacciones de oxidación y reducción del material de Cu que tienen lugar en las etapas B y C del proceso respectivamente, es necesario analizar si dichas condiciones podrían afectar de forma negativa al comportamiento a largo plazo del sorbente y del catalizador. De este modo, para evaluar la influencia de los ciclos de oxidación/reducción en el comportamiento del lecho, el catalizador HiFUEL®R110 fue sometido previamente a 200 ciclos en TGA. La rutina seguida durante la ejecución de los ciclos fue la siguiente: calentamiento hasta 850 °C en N₂, una etapa de 5 min de reducción con 10%vol. de H₂ en N₂ a 850 °C, 1 min en atmósfera de N₂ y por último, una etapa de oxidación con 20%vol. de O₂ en N₂ a 850 °C.

A continuación se han incorporado los resultados de caracterización obtenidos para el catalizador probado en 200 ciclos en TGA. Como se ha podido observar mediante el análisis XRD (ver figura 6.8(a)) se han obtenido las mismas fases presentes tanto para catalizador fresco como ciclado, aunque sí se ha observado un incremento en el tamaño de cristal de Ni desde 9 nm para catalizador fresco, hasta 55 nm para catalizador ciclado. Por otra parte, el análisis TPR realizado para muestras de catalizador frescas y cicladas que aparece en la figura 6.8(b), ha demostrado que la reducibilidad del material ha mejorado con los ciclos ya que, se ha encontrado un único pico a 414 °C en el análisis TPR de muestra de catalizador ciclada asociada con la reducción de las especies de NiO unidas débilmente. La facilidad en la reducción del NiO indica la presencia de Ni metálico de mayor tamaño, lo que resulta coherente con los resultados obtenidos mediante XRD que han demostrado un incremento en el tamaño de cristal para la muestra de catalizador ciclada.

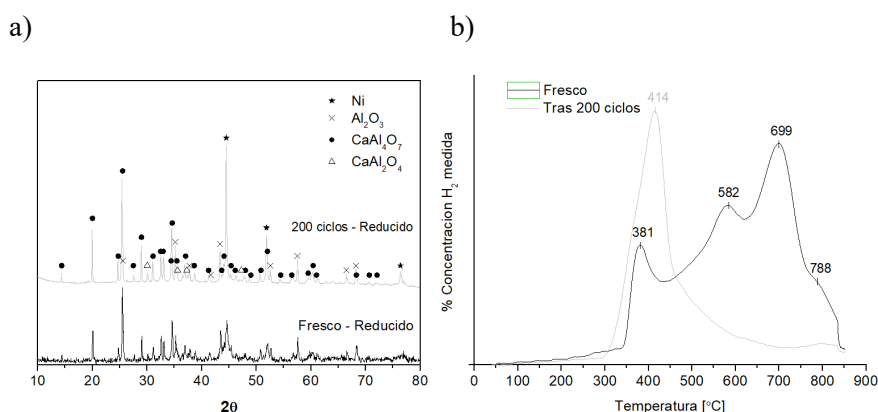


Figura 6.8. a) Análisis XRD del catalizador reducido tras diferente número de ciclos de oxidación/reducción.
b) Análisis TPR obtenido para el catalizador de Ni, fresco y ciclado.

En la figura 6.9 se han incluido imágenes SEM del catalizador fresco y ciclado, en su forma reducida. En ambos casos, se obtuvo un contenido en Ni similar el cual se concentra en los puntos brillantes que se detectan en las micrografías. Como se puede observar, la buena dispersión del Ni en el soporte inerte que aparece en la muestra de catalizador fresco se ve alterada con los ciclos, en la cual aparecen un número mayor de agregados de Ni de mayor tamaño. Se debe prestar atención a este aspecto ya que el aumento del tamaño de cristal de Ni y la formación de agregados superficiales, podrían afectar a la actividad del catalizador.

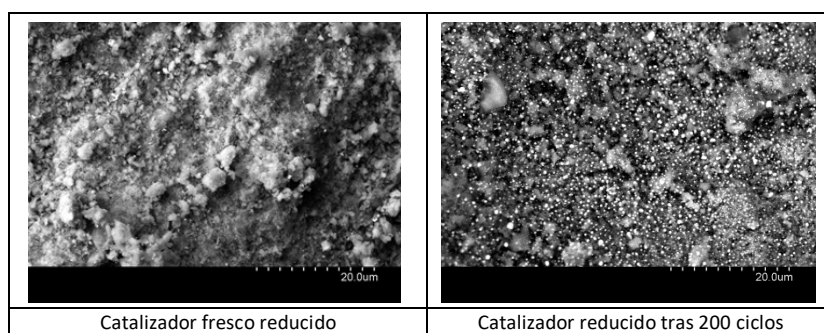


Figura 6.9. Imágenes SEM del catalizador reducido tras diferente número de ciclos de oxidación/reducción.

La experimentación para analizar el efecto de la utilización de un catalizador ciclado, se realizó en el micro reactor de lecho fijo de diámetro interno 6,8 mm. El catalizador ciclado se mezcló con sorbente fresco para constituir un lecho de aproximadamente 2 cm de longitud con un ratio másico sorbente/catalizador (Z) de 4. Se realizaron hasta 20 ciclos consecutivos que consistieron en: etapa de reducción/etapa SER/etapa de calcinación y posterior oxidación, para

evaluar la estabilidad de la mezcla catalizador ciclado-y sorbente. La rutina seguida durante los experimentos fue la siguiente: se calentó la mezcla sorbente/catalizador hasta 850 °C en Ar para asegurar que el sorbente se encontraba calcinado, una vez a temperatura se introdujo una corriente con el 20 %H₂ para reducir el catalizador y posteriormente se comenzó la etapa SER utilizando un ratio molar S/C de 4, a 0,75 kg CH₄/h kg cat, 650 °C y 1 bar. Finalizada la etapa SER, se continuó hasta observar la curva de ruptura de los gases y hasta que se alcanzaron composiciones típicas de SMR. Una vez estabilizadas las composiciones de gas a la salida, se calentó de nuevo el lecho hasta 850 °C y se introdujo una corriente del 30% vol. O₂ con la finalidad de oxidar el catalizador y calcinar de nuevo el sorbente para el comienzo de un nuevo ciclo. Un flujo total de 1.8 lN/h fue alimentado durante todos los experimentos. En la experimentación se utilizó un lecho de aproximadamente 0,6 g de material, con un ratio Z = 4, lo que se corresponde con un 3,3% de Ni en el reactor (ver tabla 6.2 (Test 3)).

En la figura 6.10 se muestran la evolución de la composición de gas producto con el tiempo para los ciclos 3,4, 11 y 20. Como se puede observar a partir de los resultados experimentales, tanto en el período de pre como en el de post-breakthrough, en cada uno de los experimentos se alcanzaron las composiciones de gas típicas en el equilibrio. Además, como era de esperar, la longitud del período de breakthrough ha disminuido con el número de ciclos debido a la reducción en la capacidad de captura de CO₂ por parte del sorbente (ver figura capacidad de captura del sorbente(a)). Así, la capacidad de captura ha descendido desde los 0,62 g CO₂/g material calcinado obtenidos para el tercer ciclo, hasta los 0,40 g CO₂/g material calcinado obtenidos para el ciclo 20. En todos los experimentos se alcanzó una pureza de H₂ del 92%vol. y una conversión de CH₄ mayor al 95%vol. durante la etapa SER.

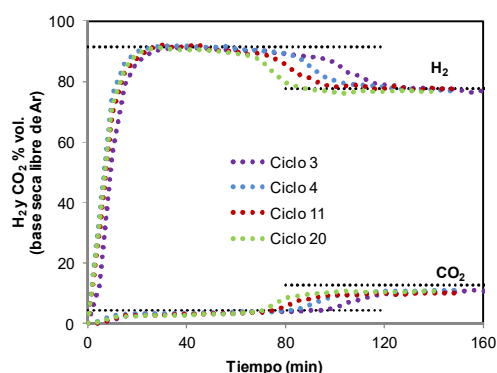


Figura 6.10. Evolución de la composición de gas producto con el tiempo y el número de ciclo, para experimentos realizados con el catalizador HiFUEL ®R110 previamente ciclado 200 veces. Condiciones experimentales: S/C = 4, Z = 4, 0,75 kg CH₄/ h kg cat, a 650 °C y 1 bar.

6.1.2.5. Efecto de la velocidad espacial de CH₄ en materiales ciclados

Es necesario analizar el efecto de la velocidad de CH₄ en materiales ciclados con respecto a materiales frescos para poder predecir el funcionamiento de los materiales a largo plazo tras ser sometidos a atmósferas de oxidación y reducción.

Para determinar si los ciclos de oxidación-reducción afectan a los límites de operación de los materiales se realizaron una serie de experimentos en el micro reactor de lecho fijo de diámetro interno 6,8 mm para la mezcla sorbente-catalizador ciclado del apartado 6.1.2.4. De este modo, en el caso del experimento realizado a 1,11 kg CH₄/h kg cat se utilizó un lecho de las mismas características que el del apartado anterior (el cual incluía el catalizador ciclado 200 veces) y se aumentó el flujo de CH₄ alimentado para alcanzar la velocidad espacial de CH₄ deseada. Como se puede observar en la figura 6.11, en la que se muestra la evolución de la composición de gas producto con el tiempo para cada una de las velocidades espaciales de CH₄ estudiadas, la mezcla sorbente-catalizador ciclado fue capaz de aproximarse en el rango de velocidades estudiadas a las predicciones del equilibrio operando con $Z=4$, $S/C = 4$ y 650 °C tanto a 0,75 como a 1,11 kg CH₄/h kg cat.

Con la finalidad de incrementar la velocidad espacial de CH₄ hasta 2,5 kg CH₄/h kg cat, que es la velocidad de operación límite encontrada para materiales frescos (ver figura 6.4), se añadieron 0,3 g adicionales de sorbente al lecho. De esta manera, el parámetro Z en el lecho se incrementó desde 4 hasta 7, con la consecuente disminución del contenido en Ni en el lecho desde 3,5% en peso hasta 2,1% en peso. Durante el desarrollo de la campaña experimental se emplearon lechos de 0,6 g (para las velocidades de 0,75 y 1,11 kg CH₄/h kg cat) y 0,9 g de material (para la velocidad de 2,5 kg CH₄/h kg cat) que implicarían contenidos de Ni en el lecho de 3,3% y 2,1%, respectivamente (ver tabla 6.2 (Test 3)).

Como se puede observar en la figura 6.11, los resultados obtenidos a 2,5 kg CH₄/h kg cat para el sistema sorbente-catalizador ciclado, corroboran los resultados obtenidos en la planta de lecho fijo para los materiales frescos. Por lo tanto, una vez analizadas las principales variables de operación durante la etapa A del proceso, se podría afirmar que la mezcla sorbente/catalizador es capaz de alcanzar el equilibrio operando a una velocidad espacial de 2,5 kg CH₄/h kg cat para hasta 10 bares de presión, con materiales ciclados, y un contenido de Ni en el lecho de 2,1% en peso.

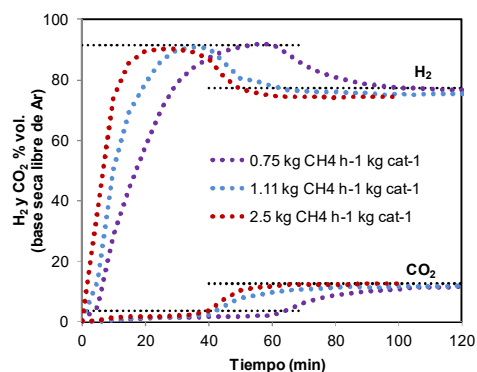


Figura 6.11. Evolución de la composición de gas producto con el tiempo y la velocidad espacial de CH₄, para experimentos realizados con el catalizador HiFUEL ®R110 previamente ciclado 200 veces. Condiciones experimentales: S/C = 4, Z = 4-7, a 650 °C y 1 bar.

En resumen, en los apartados anteriores se ha evaluado la actuación conjunta de un catalizador comercial basado en Ni y un sorbente de CaO sobre Ca₁₂Al₁₄O₃₃ en una ventana operativa adecuada para la etapa SER del proceso Ca-Cu de producción de H₂. Así, se ha analizado el efecto de la velocidad espacial de CH₄ sobre la composición de gas producto encontrándose los límites operacionales operando a presión atmosférica con materiales frescos. El criterio para seleccionar los límites operacionales de la mezcla sorbente-catalizador fue determinado a partir de la velocidad espacial de CH₄ en términos de kg CH₄/h kg cat (ó kg CH₄/h kg Ni si nos referimos al contenido en Ni del catalizador) que los materiales fueron capaz de procesar para alcanzar el equilibrio SER. De esta manera, utilizando un ratio Z de 5, un ratio S/C de 3,2 a 650 °C el sistema fue capaz de alcanzar el equilibrio tanto en SER como en SMR hasta 10 bares de presión total empleando una velocidad de 2,5 kg CH₄/h kg cat (o 13,5 kg CH₄/h kg Ni). Esta velocidad espacial de CH₄ se considera adecuada para el escalado del proceso SER.

Los límites operacionales encontrados para los materiales frescos han sido confirmados empleando un catalizador envejecido, de esta manera, el catalizador ciclado 200 veces bajo condiciones oxidantes/reductoras ha sido capaz de procesar 13,5 kg CH₄/h kg cat empleando un lecho con un contenido de tan sólo el 2,1% Ni en peso.

6.1.2.6. Efecto de la adicción de Cu

Como se ha comentado con anterioridad, dado que el proceso Ca-Cu de producción de H_2 requiere de un material basado en Cu para proporcionar la energía requerida durante la calcinación endotérmica del $CaCO_3$ mediante la reducción exotérmica del CuO , es necesario determinar si la adicción de este tercer material podría interferir en la producción de H_2 durante la etapa SER del proceso. De este modo, en el presente apartado se ha estudiado el efecto de la adicción de Cu en la etapa A del proceso Ca-Cu bajo condiciones de presión. En principio, la presencia de Cu en el reactor no debería alterar el equilibrio durante la etapa SER y se espera que el material actúe como inerte desde el punto de vista de las reacciones involucradas en esta etapa [149] ya que a pesar de que el Cu es un catalizador conocido para la reacción WGS, se espera que este material tenga una baja actividad a la temperatura de operación de esta etapa [150].

Para corroborar que la actividad catalítica del Cu en las condiciones de operación de la etapa SER en el proceso Ca/Cu es demasiado baja, se realizó experimentación en el micro reactor de lecho fijo de diámetro interno 6,8 mm para una mezcla compuesta por el material de Cu seleccionado y un sorbente con 75% de CaO sobre $MgAl_2O_4$ con una capacidad teórica de captura de CO_2 en torno al 30%. La experimentación se realizó con un lecho compuesto por 0,285 g de material de Cu y 0,465 g de sorbente, empleando un flujo total de 25 ml/min con un ratio molar S/C de 4 a 650 °C y una velocidad de 0,93 kg CH_4 /h kg cat. En la figura 6.12 se puede observar la composición de la corriente de gas producto obtenida. Como se puede apreciar, la producción de H_2 alcanzó tan sólo el 6%vol. (representado en línea negra continua) frente al 77%vol. teórico (representado en línea negra discontinua) y sólo un 9% de CH_4 fue convertido. Por lo tanto, en vista de estos resultados obtenidos se puede afirmar que el Cu presenta una escasa actividad catalítica bajo las condiciones de operación requeridas en la etapa SER del proceso Ca-Cu y por lo tanto es necesario la utilización de un catalizador de reformado para conseguir llegar a la producción de H_2 esperada en dicha etapa.

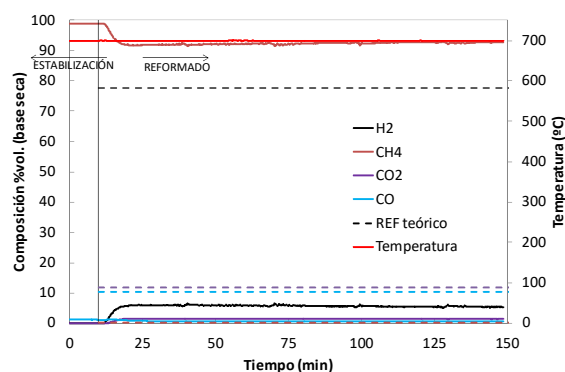


Figura 6.12. Evolución de la composición de la corriente de gas producto con el tiempo durante el estudio de actividad catalítica del Cu.

Sin embargo, la presencia de Cu en el reactor puede hacer disminuir la cantidad de sorbente y catalizador en un determinado volumen de reactor, lo que afectaría a la duración de esta etapa. En el presente estudio, se han empleado el sorbente y catalizador utilizados en los apartados anteriores y además se ha incorporado el pellet de CuO sobre Al₂O₃ (65% Cu en peso) sintetizado mediante co-precipitación cuya descripción aparece detallada en el apartado 4.1 del Capítulo 4, constituyendo un lecho formado por 3 materiales.

Para estudiar el efecto de la adición de Cu en la etapa de producción de H₂ vía reformado mejorado de CH₄, se realizó experimentación utilizando dos lechos de materiales independientes con las composiciones que aparecen detalladas en la tabla 6.3. Ambos experimentos se realizaron empleando un ratio molar S/C = 3,2, una velocidad espacial de metano de 2,4 kg CH₄/h kg cat a 650 °C y 10 bar. Esta experimentación se llevó a cabo en la planta experimental cuya descripción se detalla en el apartado 3.3.3, que consta de un reactor de lecho fijo de diámetro interno 18,0 mm provisto de una serie de termopares a lo largo del lecho. El control de temperatura en el reactor se realizó mediante el termopar situado en la parte inferior del lecho. La planta además dispone de una válvula manual que permite regular y controlar la presión en el sistema.

Tabla 6.3. Cantidades de materiales y condiciones de operación utilizadas durante la experimentación realizada sobre el estudio de la influencia de la adicción de material de Cu en la etapa SER.

	Test CaO-cat	Test CuO-CaO-cat
Experimentación realizada en:	Planta lecho fijo descrita en apartado 3.3.3	
g sorbente	22,0	25,0
g catalizador	5,0	8,0
g material CuO	----	49,9
Altura lecho (cm)	13,5	17,5
Q CH ₄ (l/h)	15,0	27,0
Q H ₂ O (l/h)	48,0	86,4
Q N ₂ (l/h)	4,0	6,0
Velocidad espacial de gas (m/s)	0,28	0,44
% Ni en el lecho	3,0	1,7
S/C	3,2	
Velocidad espacial de metano (kg CH ₄ / h kg cat)	2,4	
P (bar)	10	
T (° C)	650	

La figura 6.13 muestra la evolución de la composición de los gases de salida durante la etapa A para los dos experimentos realizados. El primero de los lechos (líneas azules en la figura 6.13) contiene los tres materiales (cantidad total de sólidos en el lecho de 83 g con una composición del 44% en peso de CuO, aproximadamente 15,3% en peso de CaO activo y 1,7% en peso de Ni, correspondiéndose el resto de material en el lecho con compuestos inertes para las reacciones involucradas). El segundo de los lechos está únicamente formado por una mezcla de sorbente y catalizador (cantidad total de sólidos en el lecho de 27 g con una composición del 37% en peso en CaO activo, y 3% en peso de Ni, siendo el resto la fracción inerte). En vista de la figura 6.13, se puede corroborar que tanto para el sistema compuesto por dos como por tres materiales, el sistema fue capaz de alcanzar el equilibrio en la etapa SER, obteniéndose un gas producto con una composición del 93,5 %vol. de H₂ en ambos casos. Es importante destacar que la principal diferencia apreciable entre los experimentos se ha observado mediante la disminución del período de pre-breakthrough en el caso de la prueba que contiene el material de Cu en el lecho. Esto era un hecho a esperar dado el mayor caudal de CH₄ (ver tabla 6.3) que se utilizó para la experimentación con tres materiales frente a la mezcla sorbente-catalizador, para mantener una velocidad constante de 2,5 kg CH₄/h kg cat en ambos experimentos. En la figura también se puede apreciar como en ambos experimentos una vez producida la saturación del sorbente, la producción de H₂ descendió y la composición del gas producto obtenida una vez el sorbente se hubo saturado, fue acercándose a aquella definida por el equilibrio SMR. Sin embargo, se han observado algunas diferencias en este caso para el experimento realizado con y sin adicción de Cu. Para el caso específico del experimento que contiene Cu (líneas azules) la concentración de H₂ y CO han excedido las predicciones termodinámicas del equilibrio SMR, mientras que la concentración de CH₄ se ha visto disminuida en el post-breakthrough. Este aspecto podría indicar que una vez el sorbente se encuentra saturado, la presencia de Cu

favorece la reacción de descomposición térmica de CH_4 , formando C y H_2 [151], teniendo lugar la reacción reversa de la de desplazamiento de H_2O (R-WGS, Reverse Water Gas Shift, siglas en inglés) para formar CO (ecuaciones 6.1 y 6.2). Sin embargo, desde el punto de vista del proceso Ca-Cu a escala industrial este hecho no es relevante ya que, la etapa de producción de H_2 finalizará justo después del breakthrough de los gases en el reactor. Un aspecto a destacar es que podrían producirse emisiones de CO_2 mayores a las esperadas durante la campaña experimental en la etapa de oxidación debido a la posible deposición de carbono en los materiales durante el período de post-breakthrough.

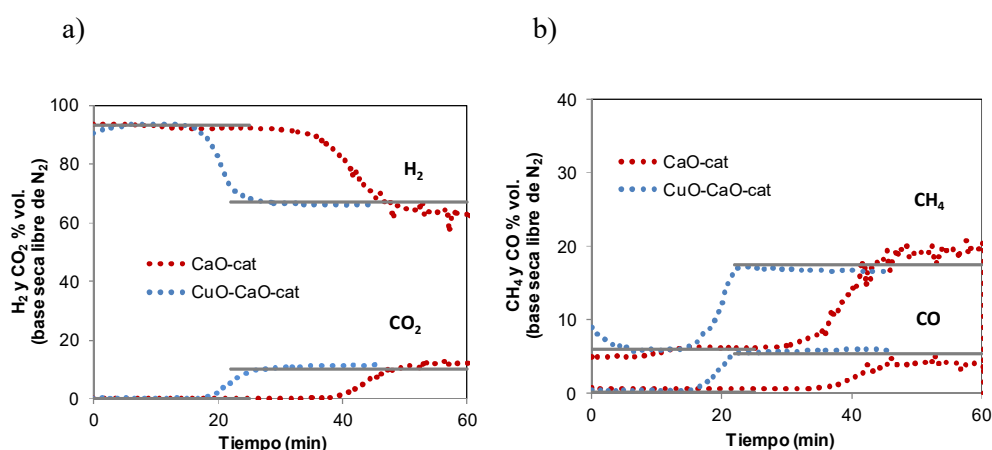
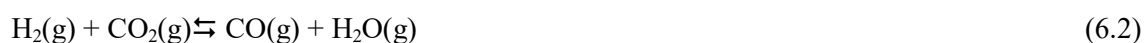


Figura 6.13. Evolución de la composición de gas producto con el tiempo durante la etapa SER con y sin adicción de Cu en el lecho: a) H_2 and CO_2 ; b) CO y CH_4 . Condiciones de operación: $\text{S/C} = 3.2, 2.4$ $\text{kgCH}_4/\text{hkgcat}$, 10 bar y 650°C .

6.1.3. Análisis del efecto de la temperatura en la etapa C (sorbente +catalizador + material de Cu)

Para la realización de la presente campaña experimental, se emplearon conjuntamente el sorbente, el catalizador y el material de Cu descritos en los apartados anteriores. El efecto de la temperatura durante la etapa C de calcinación/reducción para los materiales seleccionados se ha llevado a cabo a presión atmosférica en la planta experimental cuya descripción se detalla en el apartado 3.5.5, que consta de un reactor de lecho fijo de diámetro interno 18,0 mm provisto de una serie de termopares a lo largo del lecho.

Con el objetivo de seleccionar las condiciones más adecuadas de operación en el reactor para evitar que se introduzca potencia externa en el mismo, se realizaron experimentos utilizando valores diferentes en el setpoint de temperatura de control del lecho. Para ello, se realizaron tres experimentos con tres lechos de material de igual composición y se empleó una corriente de gas reductor con el mismo caudal y composición en todos los casos. En la bibliografía se han propuesto diferentes escenarios para el proceso Ca-Cu [95, 96, 99] que resultan en diferentes composiciones de gas reductor a la entrada del reactor de calcinación. Para el estudio de la influencia de la temperatura durante la calcinación se ha empleado una corriente de 45 lN/h con una composición del 44,4%vol. H_2 , 17,8%vol. CO, 17,8%vol. N_2 y 20%vol. H_2O . La corriente se ha introducido en el reactor a una temperatura de 800 °C y 1 bar, lo que se corresponde con una velocidad espacial de gas de 0,19 m/s. El procedimiento para comenzar con la etapa de reducción/calcinación tiene lugar con el calentamiento del lecho hasta una temperatura de 825 °C con un 40%vol. CO_2 para evitar la calcinación del $CaCO_3$ presente en el lecho. Para cada uno de los experimentos realizados cuando el lecho se encontró a la temperatura deseada de 825 °C, el set point del sistema de control de la temperatura del lecho (termopar situado en la parte inferior del lecho) se fijó en 790, 770 y 760 °C, respectivamente para cada uno de los tests. En ese mismo momento, la corriente de gas reductor se introdujo en el sistema. En la tabla 6.4 se muestran las condiciones utilizadas durante el desarrollo de la campaña experimental.

Tabla 6.4. Cantidades de materiales y condiciones de operación utilizadas durante la experimentación realizada para analizar el efecto de la temperatura en la composición de gases durante la etapa C.

	Test 790 °C	Test 770 °C	Test 760 °C
Experimentación realizada en:	Planta lecho fijo descrita en apartado 3.5.5		
g sorbente	25,0		
g catalizador	8,0		
g material CuO	44,9		
Altura lecho (cm)	16,8		
Q H ₂ (l/h)	20,0		
Q CO (l/h)	8,0		
Q N ₂ (l/h)	8,0		
Q H ₂ O (l/h)	9,0		
Velocidad espacial de gas (m/s)	0,19		
P (bar)	1		
T (°C)	800		
Tsetpoint (°C)	790	770	760

La figura 6.14 muestra la evolución de la composición de gas producto obtenida durante la etapa de calcinación/reducción bajo las tres condiciones de temperatura estudiadas. A la vista de esta figura, se puede apreciar que una vez la corriente de gas reductor alcanza el lecho, tiene lugar el inicio de la reducción del CuO, que al tratarse de una reacción muy exotérmica, favorece la rápida calcinación del CaCO₃. Debido a ello, el analizador de gases registra de forma rápida una corriente de gas de salida que contiene CO₂ junto con vapor de H₂O que es condensado. La concentración de CO₂ aumenta rápidamente desde el momento que se introduce la corriente de gas reductor. Una vez reducido todo el CuO, los gases reductores comienzan a salir hasta estabilizarse, sin embargo en el caso en el que se ha operado con una temperatura de 790 °C en el setpoint, no se observa CO a la salida, mientras que se detecta la presencia de O₂ y mayores cantidades de CO₂ en la composición de gas producto. Estos resultados se asocian con la generación de O₂ vía reacción de desacoplamiento de oxígeno (ecuación 6.3) y la posterior reacción de parte de este oxígeno con CO para generar CO₂.



Es ampliamente conocido que los óxidos de cobre, junto con los óxidos de cobalto y manganeso, son transportadores de oxígeno típicamente utilizados en procesos CLOU (Chemical Looping With Oxygen Uncoupling, en inglés) que se basan en la reacción de desplazamiento de oxígeno [152-155]. De este modo, la presión parcial de oxígeno de la ecuación 6.3, aumenta desde 0,0048 a 0,047 bar cuando se opera a temperaturas entre 850 °C y 950°C, respectivamente [156]. Por esta razón, se debe prestar especial atención a la temperatura del set point utilizada durante la calcinación ya que, temperaturas demasiado altas favorecerán dicha reacción y en el caso del proceso Ca-Cu debe evitarse.

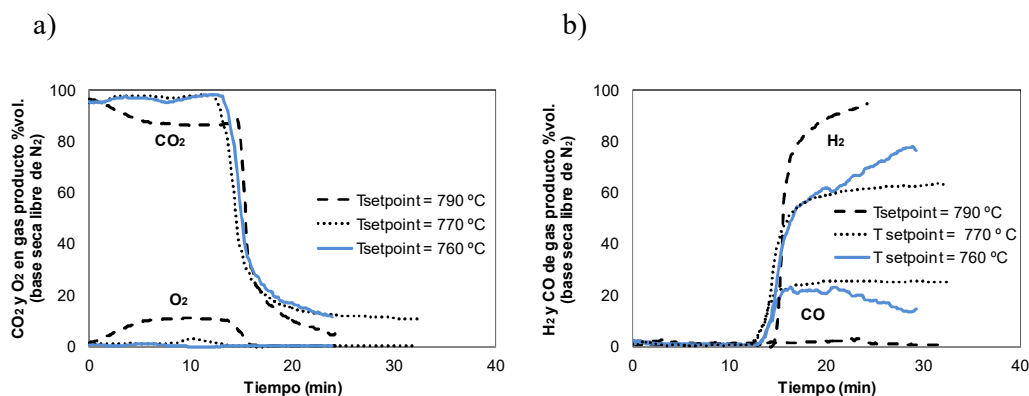


Figura 6.14. Evolución de la composición de gas producto con el tiempo durante la etapa C a diferentes temperaturas: a) O₂ and CO₂; b) CO y H₂.

En la figura 6.15(a) se ha representado el perfil de temperatura obtenido durante los tres experimentos realizados con diferente setpoint de temperatura en función de la longitud de lecho. Como puede observarse en esta figura, la temperatura máxima del lecho durante la etapa de reducción/calcinación para cada uno de los experimentos realizados se ha registrado en 910 °C para el setpoint de 790 °C, 872 °C para el setpoint de 770 °C y 860 °C para el set point de 760 °C. Mientras que para el caso de las temperaturas en setpoint de 760 y 770 °C, se han registrado temperaturas máximas similares a lo largo de la longitud del lecho, en el caso del experimento realizado a 790 °C se detectaron incrementos significativamente mayores de temperatura a medida que el frente de reducción avanzó a lo largo del lecho. Este hecho se ha asociado con la entrada de potencia progresiva en el reactor durante los 12 primeros minutos de reacción. Además, el perfil de temperatura obtenido para el minuto 12 de reacción que comienza a temperaturas superiores de los perfiles obtenidos para los setpoints de 760 °C y 770 °C (ver figura 6.15(a)) se asocia con una subida progresiva en la potencia que introduce el reactor durante los minutos 9 a 12 (ver figura 6.15(b)).

En todo caso, durante el desarrollo de la experimentación realizada con el setpoint de 790 °C, el reactor necesitó introducir potencia durante el transcurso de la reacción para mantener la temperatura requerida en el termopar de control. Por lo tanto, se debería trabajar a temperaturas en el setpoint inferiores para evitar interferencias y reducir al máximo la introducción de potencia en el reactor.

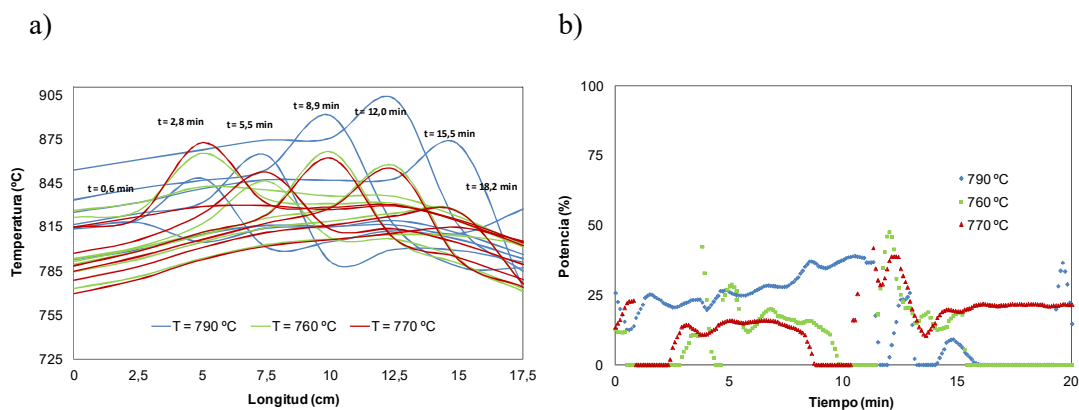


Figura 6.15. a) Evolución del perfil de temperatura a lo largo del lecho para las tres temperaturas de setpoint analizadas. **b)** Gráfico de potencia introducida en el reactor durante el transcurso de la reacción de reducción/calcinación para las temperaturas analizadas.

Además, en vista de los resultados obtenidos en la figura 6.15 se puede afirmar que un incremento en la temperatura del setpoint por encima de 770 °C, implica una pérdida en la eficacia de calcinación ya que no es posible reducir la totalidad del material de Cu, pues una parte del O_2 del CuO se pierde mediante la reacción de desacoplamiento de oxígeno. Una temperatura en el set point de 760 °C, mediante la que se alcanzarían máximos de temperatura en torno a 860 °C, parece ser que sería una temperatura adecuada para llevar a cabo la etapa C del proceso ya que se evitaría que tuviera lugar la reacción de desacoplamiento de O_2 y además la entrada de potencia en el reactor sería mínima.

6.1.4. Demostración del ciclo completo Ca-Cu de producción de H₂ con 3 materiales en lecho fijo

6.1.4.1. Relación de materiales usados

En vista de los resultados satisfactorios obtenidos con el sorbente, catalizador y material de Cu estudiados en los apartados anteriores con respecto a la búsqueda de condiciones de operación durante las etapas A y C del proceso (apartados 6.1.2. y 6.1.3.), durante el desarrollo de la experimentación realizada para la demostración del ciclo completo Ca-Cu de producción de H₂ se seleccionaron los mismos materiales para constituir el lecho en el reactor.

Como se ha descrito con anterioridad en el apartado 6.1.3., se ha demostrado que el sistema sorbente – catalizador es capaz de convertir hasta 2,5 kg CH₄/h kg cat, con un catalizador ciclado y operando hasta 10 bar a 650 °C y S/C de 3,2 con un contenido de Ni en el lecho por debajo del 2% en peso [149, 157]. Es por tanto, que en este apartado se va a estudiar la incorporación del material de Cu al ciclo completo Ca-Cu con una proporción adecuada de Cu para sostener el balance de energía requerido por el proceso [25, 95, 96].

Con lo que respecta al sorbente, se han utilizado partículas aglomeradas de tamaños comprendidos entre 600-1000 µm. Como se ha explicado en los párrafos anteriores, este material tiene una capacidad de captura de CO₂ a largo plazo de 0,2 g CO₂/g sorbente calcinado (ver figura 4.7(a)). Por su parte, el material de Cu presenta una elevada estabilidad química y mecánica con una capacidad de transporte de oxígeno de 0,149 mg O/mg material oxidado, como se ha demostrado en ciclos de oxidación/reducción en la TGA (ver figura 4.13(a)). Este material fue primeramente peletizado (d = 3.3 mm) y posteriormente se trituró hasta tamaños comprendidos entre 0,6- 2 mm para constituir un lecho homogéneo junto con el sorbente y el catalizador.

Una mezcla de 82,9 g formada por los tres materiales (49,9 g material de Cu, 25 g de sorbente y 8 g de catalizador) se ha utilizado para producir un lecho con un 43,3% CuO en peso, 25,6% CaO en peso, 1,7% Ni, siendo el resto la fracción inerte (29,4% en peso) constituida por Al₂O₃ del material de Cu, Ca₁₂Al₁₄O₃₃ del sorbente y CaAl₂O₄ del catalizador. En la tabla 6.6 se detallan las cantidades de materiales empleadas en el desarrollo de la experimentación. De acuerdo con la nomenclatura utilizada en los procesos SER y en concreto en el proceso Ca-Cu, estas cantidades se corresponden con un ratio másico sorbente/catalizador (Z) de 3, un ratio molar Cu/Ca de 2 (considerando una capacidad de captura de CO₂ característica de un primer ciclo de carbonatación para el sorbente de 0,4 g CO₂/g sorbente calcinado). Bajo estas condiciones, de acuerdo con las publicaciones de modelado de producción de H₂ a través de la reacción de reformado mejorado de CH₄ [53, 58], esto permitiría alcanzar el equilibrio SER en un amplio rango de presiones de operación, velocidades espaciales de CH₄ y ratios molares

vapor/carbono (S/C). En el caso específico del sistema sorbente-catalizador, ha sido posible alcanzar el equilibrio SER para un lecho con un 1,7% de Ni en peso, a 10 bares y empleando una velocidad espacial de CH₄ de 2,4 kg CH₄/h kg cat. Con respecto al ratio molar Ca/Cu, un valor de 2 permitiría llevar a cabo la calcinación completa del CaCO₃ formado durante la etapa de producción de H₂ con un gas reductor de composición 58%vol. de H₂, 29%vol. de CH₄ y 13%vol. CO, que se correspondería con la composición característica de un gas sintético proveniente de una etapa de reformado de CH₄ a alta temperatura y bajo ratio S/C (denominada etapa de enfriamiento C' en [95]).

Tabla 6.6. Cantidades de materiales y flujos de gases alimentados en el estudio de la influencia de la adición de material de Cu en la etapa SER.

	Test CuO-CaO-cat
Experimentación realizada en:	Planta lecho fijo descrita en apartado 3.5.5
g sorbente	25,0
g catalizador	8,0
g material CuO	49,9
Altura lecho (cm)	17,5
% Ni en el lecho	1,7

6.1.4.2. Descripción del experimento

La campaña experimental ha consistido en la realización de 5 ciclos consecutivos incluyendo cada uno de ellos las tres etapas principales del proceso Ca-Cu. La experimentación se llevó a cabo en la planta experimental de lecho fijo que se describe en el apartado 3.5.5. Como paso previo a la realización de los ciclos, se acondicionó el lecho para establecer las condiciones requeridas a la entrada de la etapa A, esto es, los materiales fueron reducidos y calcinados mediante el calentamiento del lecho hasta 875 °C, con un 10%vol. de H₂ en N₂, para asegurar que tanto el Cu como el Ni se encontraran en su forma metálica y asegurar que no había presencia de CaCO₃ en el lecho. En la tabla se detallan las condiciones experimentales adoptadas en las diferentes etapas durante el desarrollo del ciclo completo Ca-Cu.

Tabla 6.7. Condiciones de operación durante el desarrollo de las diferentes etapas del ciclo Ca-Cu.

	Adaptación A	Etapa A: Etapa de producción de H ₂ (SER)	Adaptación B	Etapa B: Etapa de oxidación	Adaptación C	Etapa C: Etapa de reduc/calc
P	1-10	10	10	10	10-1	1
T _{inicial} del lecho (°C)	Hasta 675	675	Hasta 700	700	Hasta 825	825
Comp. (% vol.)	20 H ₂ , 80 N ₂	23 CH ₄ , 72 H ₂ O, 5 N ₂	100 N ₂	5 O ₂ , 95 N ₂	40 CO ₂ , 60 N ₂	54 H ₂ , 27 CH ₄ , 12 CO, 7 N ₂
Caudal (l/h)	10 H ₂ , 40 N ₂	27 CH ₄ , 86,4 H ₂ O, 6 N ₂	114 N ₂	5,7 O ₂ , 108,3 N ₂	25 CO ₂ , 40 N ₂	30 H ₂ , 15 CH ₄ , 5 CO, 4 N ₂
Velocidad lineal de gas	0,18-0,018	0,044	0,044	0,044	0,044-0,24	0,24

Como se puede observar en la tabla 6.7, previo a cada etapa de reacción (SER, oxidación y reducción/calcinación) se incluyó un período de adaptación a las condiciones de temperatura y presión específicas de la etapa de reacción. Aunque dichas etapas de reacción resultan relevantes para el desarrollo del trabajo experimental llevado a cabo en la planta de lecho fijo, desde el punto de vista de la implementación del proceso a escala industrial que ha sido diseñado para operar con varios reactores en paralelo dispondría de un sistema de válvula de conmutación que permitiría operar los reactores de forma continua. Además, es importante mencionar que durante la campaña experimental la duración de cada una de las etapas se extendió hasta observar la ruptura (break-through) completa de los gases en el analizador. Este punto es también únicamente significativo a esta escala de trabajo, ya que en el proceso Ca-Cu a escala industrial la transición entre las diferentes etapas tendría lugar justo antes del comienzo de producirse la ruptura del gas. Como orientación, en la figura 6.16 se muestran las composiciones de gas producto obtenidas durante el desarrollo de un ciclo completo Ca-Cu experimental en el analizador de la planta de lecho fijo. En esta figura también se detallan la duración de las diferentes etapas de reacción así como los períodos de break-through de los gases y los períodos de adaptación. La selección de las condiciones experimentales se ha basado en el trabajo de modelado que aparece publicado relativo al ciclo completo Ca/Cu [45, 53, 83, 97, 101] así como en el trabajo experimental recientemente publicado referido a las diferentes etapas de reacción llevadas a cabo en lecho fijo [83, 149].

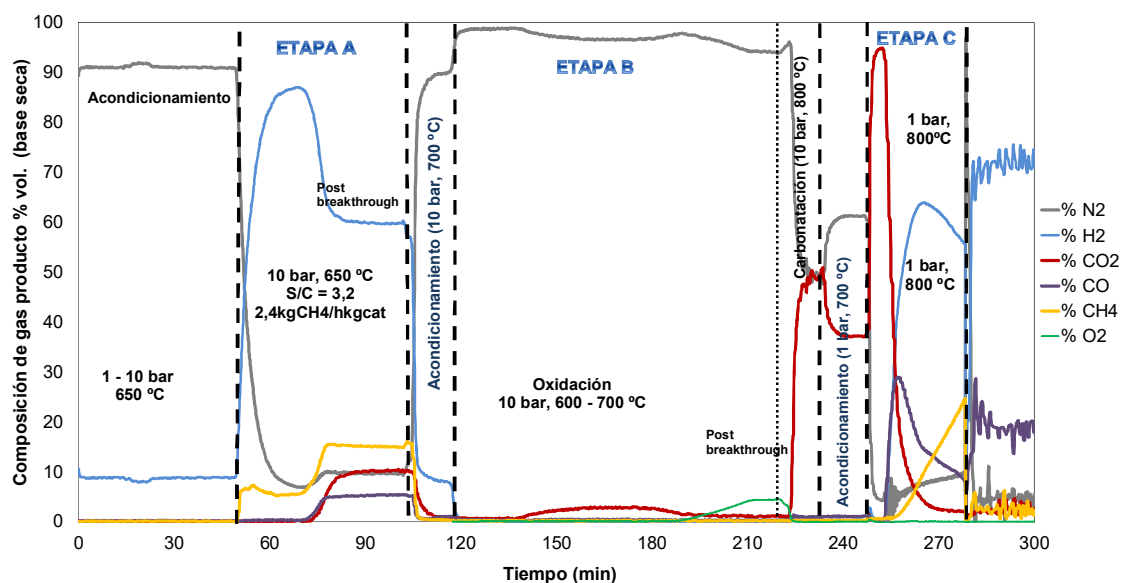


Figura 6.16. Evolución de la composición de gas producto con el tiempo durante un ciclo completo Ca-Cu para las condiciones de operación detalladas en la tabla 6.7.

En primer lugar, hay una etapa de adaptación inicial en la que el lecho se calienta hasta 675 °C y 10 bares con una mezcla de 10% vol. H_2 en N_2 para evitar la oxidación del catalizador. Una vez alcanzadas la presión y temperaturas requeridas en la etapa A, se modificó la composición del gas de alimentación a una mezcla de 120 lN/h de CH_4 /vapor con un ratio molar $S/C=3$, momento en el que tiene lugar el comienzo de la etapa A de producción de H_2 . Aunque a escala industrial se espera que esta etapa termine con el comienzo del período pre-breakthrough, durante la experimentación la etapa A se prolongó (manteniendo el flujo constante CH_4 /vapor) hasta observar la curva de ruptura del lecho y la composición de gas producto obtenido una vez que el sorbente se ha saturado por completo y nos encontramos ante las condiciones típicas de SMR. Una vez la composición del gas producto fue estable bajo condiciones de SMR, se modificó el flujo de entrada por 10 lN/h de N_2 puro a 10 bares y se calentó el lecho hasta 700 °C (temperatura a la que se realizará posteriormente la etapa de oxidación). Una vez el lecho alcanzó los 700 °C, la composición del gas de entrada se fijó en 5% vol. de O_2 en N_2 (flujo total de gas de 120 lN/h y 10 bares). De la misma forma que en la etapa A, desde el punto de vista industrial se espera que la etapa de oxidación termine justo antes del break-through de los gases sin embargo, durante los experimentos realizados esta etapa se extendió para observar el avance del pre-breakthrough y la composición del gas de salida. A continuación, como se puede observar en la figura 6.16 tuvo lugar otro período de adaptación previo a la etapa C con la finalidad de elevar la temperatura del lecho hasta los 820 °C y reducir la presión en el sistema a 1 bar. Además, para evitar la descomposición del $CaCO_3$ formado durante la etapa A, esta etapa de adaptación fue llevada a cabo con un 40% vol. de CO_2 en N_2 . Por último, una vez el lecho se

encontraba a la temperatura y presión adecuadas (820 °C, 1 bar), el set point del sistema de control se fijó en 750 °C para evitar cualquier entrada de potencia al reactor a través del cable calefactor y la composición del gas reductor de entrada se fijó en 54 %vol. H₂, 27 %vol. CH₄, 12 %vol. CO, 7 %vol. N₂ con un caudal total de 57,5 lN/h. De igual manera que durante la experimentación de las etapas A y B, la finalización de esta etapa debería producirse con la ruptura de los gases pero de nuevo la etapa C ha sido prolongada para observar el avance del pre-breakthrough y la composición del gas a la salida del reactor.

Adicionalmente, se realizó una etapa C' de pre-reformado tras la etapa de calcinación/reducción de cada uno de los ciclos completos Ca-Cu empleando un ratio S/C de 1 y un flujo total de gas de 35,7 lN/h a 800°C y presión atmosférica (18,7 lN/h de H₂O, 18,7 lN/h de CH₄, 2 lN/h de N₂). Como se ha mencionado con anterioridad en el Capítulo 1, la finalidad de la realización de una etapa C' además de la obtención del gas reductor necesario para alimentar a la etapa C de forma intrínseca en el proceso sería el enfriamiento del lecho para el comienzo de un nuevo ciclo [25, 95, 96].

Cabe mencionar que tan pronto como el ciclo Ca-Cu fue completamente realizado, la temperatura del lecho se incrementó empleando un flujo de H₂/N₂ para comprobar que no se producían emisiones de CO₂ o consumos de H₂ adicionales y además dejar el lecho preparado (reducido y calcinado) para el comienzo de un nuevo ciclo.

6.1.4.2. Validación del ciclo completo Ca-Cu con 3 materiales

Se han realizado tres ciclos consecutivos SER/oxidación/calcinación-reducción utilizando el lecho de sólidos mencionado en el apartado 6.1.4.1. con un ratio másico sorbente/catalizador (Z) de 3, y un ratio molar Cu/Ca de 2. En los siguientes párrafos se analizarán en detalle las condiciones de operación y los resultados obtenidos en cada una de las etapas individuales desarrolladas durante la operación cíclica.

Etapas A: Etapa de Reformado Mejorado de CH₄

La etapa A del proceso se corresponde con la etapa de producción de H₂ mediante reformado mejorado de CH₄. Las principales variables de operación durante esta etapa que permiten determinar las composiciones de gas en el equilibrio son la presión de operación, la temperatura y el ratio molar S/C. En primer lugar, la selección de las óptimas condiciones de operación se ha realizado considerando que la producción de H₂ se ve favorecida a baja presión, de acuerdo al

equilibrio termodinámico. En segundo lugar, una temperatura por encima de 750 °C podría reducir la eficiencia de captura de CO₂ por parte del sorbente, con el consecuente descenso en el rendimiento de producción de H₂. Por último, es importante considerar que aunque ratios S/C elevados podrían mejorar la conversión de CH₄ y el rendimiento de H₂, operando a una presión elevada con un alto ratio S/C se podría producir la hidratación del sorbente lo que podría afectar a la estabilidad mecánica del material [95, 96]. Teniendo en cuenta todos estos aspectos, en un trabajo reciente publicado por Fernández et al. [95] relacionado con la optimización y el diseño del ciclo completo Ca-Cu operando en la etapa A a 10 bares con un ratio S/C de 3, se conseguiría obtener un rendimiento de H₂ en la corriente de gas producto por encima del 90 % vol operando en torno a 700 °C. Por otra parte, los resultados obtenidos en el apartado 6.1.2. para el sistema sorbente-catalizador han demostrado que la mezcla estudiada es capaz de convertir hasta 2,5 kg CH₄/h kg cat empleando un ratio S/C de 3 y hasta 10 bares produciendo una corriente de gas con 94,5 %vol. H₂, 5,14% %vol. CH₄, 0,23 %vol. CO y 0,13 %vol. CO₂ en base seca y libre de N₂. Por lo tanto, se seleccionaron las mismas condiciones para operar esta etapa.

En la figura 6.17(a) se muestra la evolución de la composición de gas producto (H₂, CO₂, CO y CH₄, en base seca y libre de N₂) con el tiempo durante el primer ciclo Ca-Cu. Como se puede observar en esta figura, donde aparecen representados los valores de equilibrio en líneas grises, el sistema formado por el material de Cu, sorbente y catalizador es capaz de alcanzar el equilibrio SER a 2,5 kgCH₄/h kg cat, a 675 °C, 10 bares y un S/C de 3, que se corresponde con una velocidad lineal de gas de 0.044 m/s.

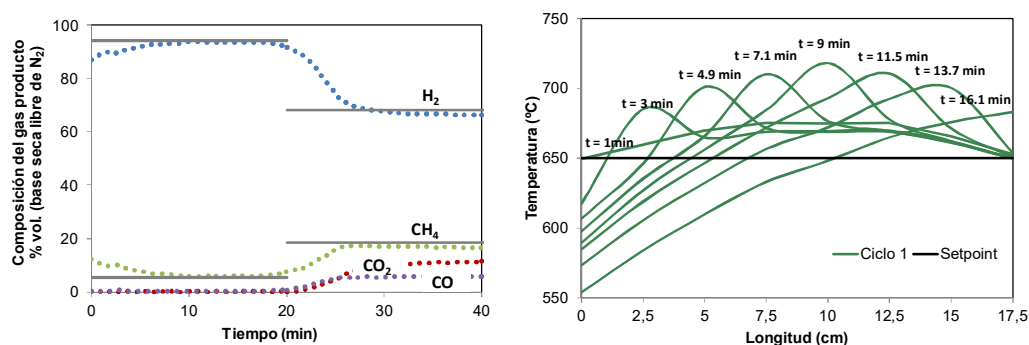


Figura 6.17. Etapa de producción de H₂: **a)** Evolución de la composición de gas producto con el tiempo para el primer ciclo Ca-Cu. **b)** Evolución del perfil de temperatura con la longitud de lecho y el tiempo para el primer ciclo Ca-Cu.

La evolución del perfil de temperatura con respecto a la longitud del lecho y el tiempo para la etapa A durante el primer ciclo Ca-Cu se ha representado en la figura 6.17(b). Los resultados muestran como al comienzo de la etapa de producción de H₂, la mezcla CH₄/vapor alcanza la

superficie del lecho y en ese momento tiene lugar el reformado y la reacción WGS produciendo CO , H_2 y CO_2 que reacciona in situ con el CaO activo presente en el lecho. Dado que la entalpía global de la reacción es ligeramente exotérmica (-13.7 kJ/mol) en las condiciones estudiadas, esto se traduce en un incremento de la temperatura del lecho como se ha podido observar en los valores recogidos por el termopar situado en la primera porción de lecho. A medida que el lecho va reaccionando de manera progresiva, y la capacidad de captura de CO_2 por parte del CaO va disminuyendo, la parte inicial del lecho se va enfriando como consecuencia de la reacción SMR. El CO_2 generado es capturado mayoritariamente en el frente de carbonatación que provoca un incremento de la temperatura de la siguiente porción del lecho. El calor generado durante la carbonatación del sorbente es intercambiado con la corriente de gas que desciende a través del lecho. Debido al hecho de que el reactor no es completamente adiabático, las pérdidas de calor ocasionadas en el reactor evitan la formación de una meseta de calor que si que se ha considerado que podría tener lugar en artículos publicados en bibliografía que tratan sobre el modelado de la etapa SER [25, 99].

La temperatura máxima alcanzada durante la etapa SER (720°C) se ha registrado en el termopar situado en el centro del lecho de sólidos. En dichas condiciones, la velocidad de la reacción de carbonatación es todavía rápida y la composición de gas no se ve afectada significativamente por el perfil de temperatura en el lecho, consiguiéndose una composición de gas del 93,5%vol. H_2 , 5,83%vol. CH_4 , 0,33%vol. CO y 0,34%vol. CO_2 . Por otro lado, la llegada del frente de reacción a la parte final del lecho implica que el CaO activo en el lecho se vaya agotando lo que se traduce en que la evolución de la composición del gas producto tienda a acercarse a la composición típica de la reacción SMR con valores de 66,5%vol. H_2 , 16,8%vol. CH_4 , 10,9%vol. CO_2 y 5,7%vol. CO). De acuerdo con los balances de materia, el rendimiento de H_2 obtenido ha sido de 2,9 mol H_2 /mol CH_4 alimentado y la capacidad de captura del sorbente se situó en 0,39 g CO_2 /g material calcinado.

En la figura 6.18 se han representado la evolución de la composición de gas producto con el tiempo (figura 6.18(a)) así como los perfiles de temperatura a lo largo del lecho (figura 6.18(b)) obtenidos durante las tres etapas SER pertenecientes a los tres ciclos completos Ca-Cu realizados de forma consecutiva. Como se puede observar en la figura, los resultados obtenidos para los diferentes ciclos han sido altamente reproducibles. Por una parte, en la Figura a se puede observar como el equilibrio SER se alcanza en los tres ciclos. Se puede apreciar que la longitud del pre-breakthrough ha disminuído ligeramente con los ciclos debido a una ligera disminución en la capacidad de captura de CO_2 por parte del sorbente, ya que la conversión del sorbente a largo plazo se ha determinado en un valor de 0,2 g CO_2 /g sorbente calcinado (ver figura 4.13(a)), sin embargo aún no se ha estabilizado tras tres ciclos. De acuerdo a los balances

de materia realizados para los diferentes ciclos, la capacidad de captura de CO_2 obtenida ha sido de 0,3945, 0,3650 y 0,3485 g CO_2 /g sorbente calcinado respectivamente desde el ciclo 1 al 5. Estos resultados son también consistentes con los perfiles de temperatura obtenidos para el ciclo 2 y 3, ya que las temperaturas más bajas alcanzadas en los termopares se asocian con una menor extensión de la reacción de carbonatación debido a la ligera menor capacidad de captura de CO_2 por parte del material. Por otro lado, se ha incluido también en la figura 6.18(a) el ciclo 5 realizado para la etapa A en el que se recogieron valores de H_2 ligeramente por debajo del equilibrio, este hecho no sería debido a la pérdida de actividad de los materiales sino que fue asociado con pérdidas en la cantidad de catalizador en el lecho debido a un ligero desmoronamiento del mismo con los ciclos.

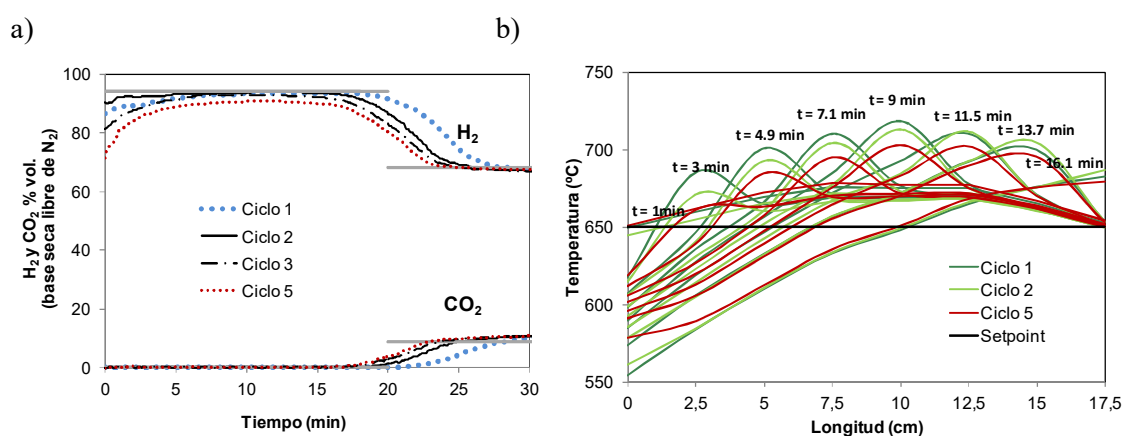


Figura 6.18. Etapa de producción de H_2 : a) Evolución de la concentración de H_2 y CO_2 en el gas producto con el tiempo en los ciclos consecutivos. b) Evolución de los perfiles de temperatura con la longitud de lecho y el tiempo en los ciclos consecutivos. Condiciones experimentales: 2,4 kg CH_4 /h kg cat, 10 bar, 675 °C y S/C = 3,2.

Etapa B: Etapa de oxidación

La siguiente etapa del proceso se corresponde con la etapa de oxidación del Cu en condiciones que minimicen la descomposición del CaCO_3 formado durante la etapa de producción de H_2 . La reacción de la oxidación del Cu es una reacción altamente exotérmica ($\Delta H_{298\text{K}} = -156,1$ kJ/mol Cu), y por lo tanto se requiere un control minucioso de la temperatura durante la oxidación del Cu con aire para evitar la formación de puntos calientes en el frente de reacción que puedan dañar la estabilidad química y mecánica de los materiales y también reducir la eficiencia de captura de CO_2 del lazo químico Ca-Cu [97]. En este sentido, existen diferentes herramientas disponibles para moderar la temperatura en el frente de reacción: la temperatura del gas de entrada, la presión parcial de O_2 en la alimentación y el contenido en Cu en el lecho [25, 158]. Además, la reacción de calcinación se ve obstaculizada en condiciones bajo presión [27]. De

acuerdo con la definición del proceso Ca-Cu de producción de H_2 , el contenido en Cu en el lecho ha sido determinado por el balance de energía de la etapa de calcinación/reducción. De este modo, y también debido a que a la salida del reactor la composición de gas producto es principalmente N_2 , es posible una corriente de recirculación de N_2 para diluir el contenido de O_2 a la entrada del reactor, lo que permitirá reducir significativamente la temperatura máxima alcanzada en el sistema [25, 97, 158]. Cuando el proceso se centra exclusivamente en la generación de energía, el H_2 obtenido en la etapa SER se envía a una turbina de gas y por lo tanto la presión de operación debe situarse alrededor de 1,8-2 MPa, presiones típicas de operación. Sin embargo, cuando el objetivo principal del proceso es la producción de H_2 , la etapa SER y de oxidación de Cu deben realizarse a las presiones habituales del reformado convencional (por encima de 3 MPa) [54]. En este sentido, de acuerdo con las publicaciones sobre el diseño del proceso y modelado de la etapa B [95, 97], empleando una presión parcial de 2.3%vol. y operando a 20 bares se podría limitar la máxima temperatura del lecho en torno a 860 °C para un lecho de sólidos que contenga un 30% en peso de Cu activo. En este trabajo, debido a las limitaciones de operación en la planta experimental, se ha fijado la presión de operación durante la oxidación a 10 bares, en este caso misma presión que durante la experimentación de la etapa A, con una velocidad lineal del gas de 0.045 m/s a 725 °C y con un 5%vol. de O_2 en la alimentación. Para la ejecución de la etapa A, en primer lugar se calentó el lecho hasta 725 °C, y una vez alcanzada dicha temperatura, se fijó el control de temperatura a 700 °C (para evitar la entrada de potencia eléctrica en el reactor) al mismo tiempo que el gas oxidante se introdujo en el lecho. La figura 6.19(a) muestra la evolución de la composición de gas producto con el tiempo. Como se puede observar todo el O_2 introducido en la corriente de gas ha reaccionado, ya que no se han registrado valores de O_2 en la corriente de gas producto durante el breakthrough. Por otra parte, se puede observar que se produce una fuga de CO_2 de en torno al 2.5%vol., la cual es ligeramente superior al valor que predice el equilibrio de calcinación [26] (0.85%vol. CO_2) a 700 °C y 10 bares. Este incremento en la concentración de CO_2 durante la oxidación por encima de los valores de equilibrio, podría haberse ocasionado por la deposición de carbón en los materiales al final de la etapa SER una vez el sorbente se encuentra saturado.

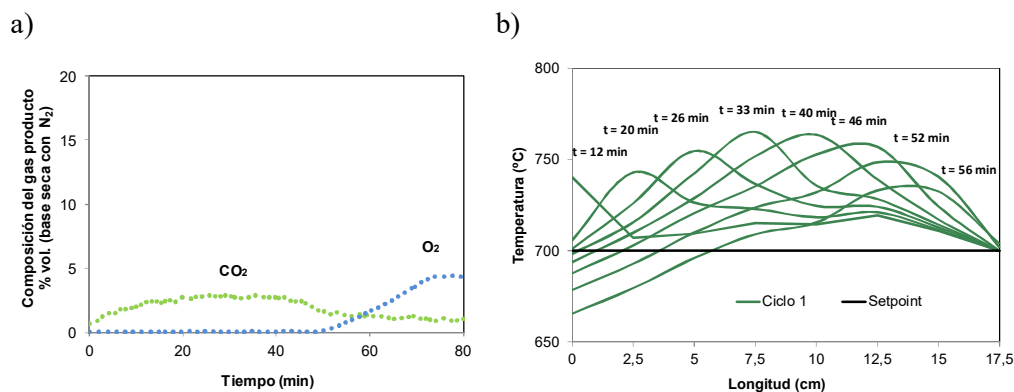


Figura 6.19. Etapa de oxidación: **a)** Evolución de la composición de gas producto con el tiempo para el primer ciclo Ca-Cu. **b)** Evolución del perfil de temperatura con la longitud de lecho y el tiempo para el primer ciclo Ca-Cu.

En la figura 6.19(b) se puede observar el perfil de temperatura respecto a la longitud de lecho y tiempo obtenido durante la etapa de oxidación. Como puede apreciarse, el desplazamiento del frente de reacción se puede observar gracias al desplazamiento de los valores de temperatura máxima recogidos en el reactor a lo largo de la longitud del lecho. Cabe destacar que la experimentación ha sido llevada a cabo a una velocidad espacial de gas menor a la que se obtendría operando bajo unas condiciones de operación como las que se han propuesto en la literatura para el proceso a escala industrial [54, 95, 97]. De este modo, no se ha producido un desacoplamiento entre el frente de reacción y el frente de intercambio de calor y por lo tanto, este hecho unido a las pérdidas de calor por parte del reactor al tratarse de un sistema que no es completamente adiabático, ha hecho que no se ha observado la formación de una meseta de temperatura durante el desarrollo de esta etapa. En vista de los resultados proporcionados mediante la figura 6.19(b), parece que el O₂ ha reaccionado en un frente de reacción estrecho, y que la operación de la etapa de oxidación presenta unas condiciones de operación que se encuentran cerca de las requeridas para el escalado del proceso. Por otra parte, el breakthrough del lecho se correspondería con el momento en el que el frente de reacción llega a la última parte del lecho y entonces todo el Cu y Ni se encuentran oxidados (lo que se ha corroborado con los balances de materia realizados al sistema). Dado que el sistema no es completamente adiabático, se ha observado la disminución de la concentración de CO₂ justo antes del breakthrough ya que la temperatura de la última parte del lecho es ligeramente menor que la temperatura máxima alcanzada en el lecho cuando llega el frente de reacción.

En la figura 6.20 se han representado la evolución de la composición de gas producto con el tiempo (Figura 6.20 (a)) así como los perfiles de temperatura a lo largo del lecho (Figura 6.20 (b)) obtenidos durante las tres etapas de oxidación pertenecientes a los tres ciclos completos Ca-Cu realizados de forma consecutiva. Como se puede observar, los resultados obtenidos para el

breakthrough en la figura 6.20(a) y los perfiles de temperatura en la figura 6.20(b) los tres ciclos han sido altamente reproducibles. Es importante mencionar que el máximo incremento de temperatura obtenido ha sido de 50 °C y se ha registrado en el termopar que se encuentra localizado en el centro del lecho.

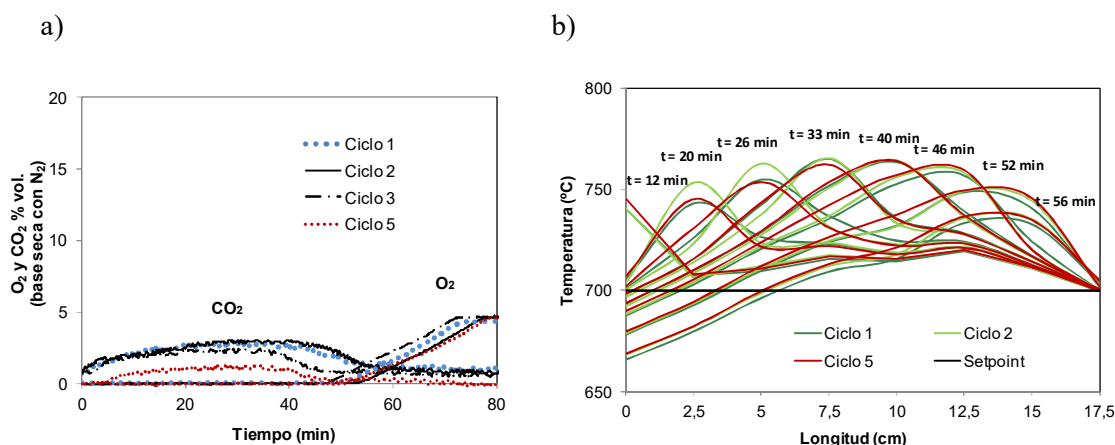


Figura 6.21. Etapa de oxidación: a) Evolución de la concentración de O₂ y CO₂ en el gas producto con el tiempo en los ciclos consecutivos. b) Evolución de los perfiles de temperatura con la longitud de lecho y el tiempo en los ciclos consecutivos.

Debido a que la duración de la etapa de oxidación es más larga que lo esperado en el ciclo Ca-Cu a mayor escala, hay una importante fracción de CaCO₃ que se ha calcinado (9% en peso de acuerdo con los balances de materia del proceso considerando el equilibrio para CaO/CaCO₃ en las condiciones estudiadas en el proceso). En este sentido, para evitar cualquier mayor descomposición de CaCO₃ y no reducir los moles de CaCO₃ que se deben calcinar en la etapa C, se ha realizado una etapa posterior a la oxidación de acondicionamiento en una atmósfera concentrada de CO₂. De esta manera, se ha producido una re-carbonación del CaO presente en el lecho, y la cantidad de moles de CaCO₃ al final de la etapa de acondicionamiento para los 3 primeros ciclos ha sido 0,2452, 0,2448 y 0,2356, respectivamente.

Etapa C: Etapa de reducción/calcinación

Por último, se ha llevado a cabo la etapa C del proceso que se corresponde con la etapa de reducción/calcinación a presión atmosférica con el fin de reducir la temperatura requerida durante la calcinación del CaCO₃. Como se ha mencionado anteriormente, en bibliografía se han propuesto diferentes escenarios para el proceso Ca-Cu [95, 96, 99] que resultan en diferentes composiciones de gas reductor a la entrada del reactor de calcinación. Para el presente trabajo, se ha considerado la utilización de una corriente de gas generada de la mezcla de un gas de síntesis proveniente de una etapa SMR a alta temperatura y un gas de salida de un unidad PSA (Pressure Swing Absorption, siglās en inglés) necesaria para la purificación del H₂ producido en

la etapa A del proceso [95]. De este modo, un flujo total de 55,76 lN/h con una composición del 58%vol. H_2 , 29%vol. CH_4 y 13%vol. CO se ha introducido en el reactor a 800 °C y 1 bar, lo que se corresponde con una velocidad espacial de gas de 0.24 m/s. El procedimiento para comenzar con la etapa de reducción/calcinación tiene lugar con el calentamiento del lecho hasta una temperatura de 825 °C con un 40%vol. CO_2 para evitar la calcinación del $CaCO_3$ presente en el lecho. Cuando el lecho se encuentra a la temperatura deseada de 825 °C, el set point del sistema de control de la temperatura del lecho se fijó en 760 °C para evitar cualquier entrada externa de potencia en el reactor y en ese instante el gas reductor se introduce en el sistema.

La figura 6.21 muestran la evolución de la composición de gas producto y la evolución del perfil de temperatura con respecto a la longitud del lecho y el tiempo, respectivamente durante la etapa de reducción/calcinación con el tiempo para el primer ciclo Ca-Cu.

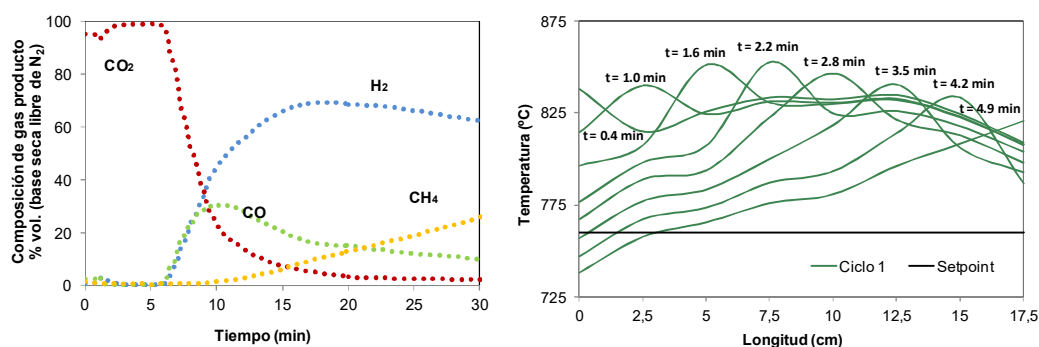


Figura 6.21. Etapa de reducción/calcinación: **a)** Evolución de la composición de gas producto con el tiempo para el primer ciclo Ca-Cu. **b)** Evolución del perfil de temperatura con la longitud de lecho y el tiempo para el primer ciclo Ca-Cu.

Como se puede observar en la figura 6.21(a), tan pronto como la corriente de gas reductor llega a la superficie del lecho, comienza la reducción del CuO que tiene lugar en un frente estrecho de reacción, y se registra un aumento en la temperatura de esa porción de lecho favoreciendo la reacción de calcinación del $CaCO_3$. En consecuencia, se obtiene de forma rápida una corriente de gas de salida que contiene CO_2 y vapor de H_2O que se condensa. En un trabajo publicado que trata sobre modelado de la etapa C del proceso [55] se determinó que cuando el ratio $Cu/CaCO_3$ es adecuado, tanto el frente de reducción de CuO como el frente de calcinación de $CaCO_3$ avanzan al mismo tiempo en el lecho, y prácticamente alcanzan el breakthrough simultáneamente. Durante la experimentación realizada, se ha podido observar que ambos frentes de reacción alcanzan la parte final del lecho en menos de 5 min (ver figura 6.21(b)), lo que se ha corroborado a partir de los resultados obtenidos con el balance de materia de esta etapa. Como se puede observar, la concentración de CO_2 aumenta rápidamente desde el momento que se introduce la corriente de gas reductor en el sistema y alcanza la máxima concentración cuando el frente de reacción llega a la parte central del lecho. La temperatura

máxima del lecho durante la etapa de reducción/calcinación se ha registrado en la parte central del lecho y se corresponde con un valor de 852 °C. Cuando todo el oxígeno en el lecho se ha agotado, los gases reductores comienzan a atravesar el lecho sin reaccionar. En este sentido, aunque el breakthrough de H_2 y CO evolucionan al mismo tiempo, la pendiente para el CH_4 es mucho menor. Por otra parte, se observó un máximo en las concentraciones de CO y H_2 antes de que la concentración de estos gases se estabilizara en valores similares a los de entrada. Este hecho podría indicar que una vez el oxígeno se ha agotado en el lecho, podría tener lugar la generación de C y H_2 vía descomposición térmica de CH_4 , y a su vez el C podría reaccionar vía WGS con el vapor restante generado durante la oxidación de H_2 , para producir CO . Una reacción similar se ha observado durante el período de post-breakthrough de la etapa de producción de H_2 , lo que parece confirmar que la presencia de Cu metálico podría favorecer la descomposición térmica de CH_4 . Es importante destacar que este aspecto no es significativo desde el punto de vista del proceso Ca/Cu a escala industrial ya que la finalización de cada una de las etapas del proceso tendrá lugar justo antes del breakthrough de los gases.

En la figura 6.22 se puede observar el gráfico de entrada de potencia en reactor con el tiempo durante el transcurso de la reacción de reducción/calcinación. Como puede apreciarse en esta figura, se consigue minimizar la entrada de potencia en el reactor durante el transcurso de esta etapa operando con un set point de 760 °C por lo que se puede afirmar que el incremento de temperatura registrado en los perfiles se corresponde únicamente con la reducción exotérmica del CuO .

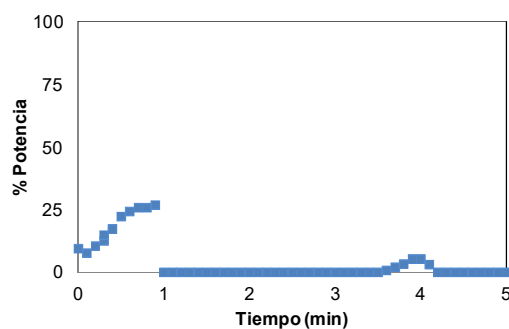


Figura 6.22. Etapa de reducción/calcinación. Evolución de la entrada de potencia en el reactor con el tiempo durante el transcurso de la etapa C para el primer ciclo $Ca-Cu$.

Observando las figuras 6.23 (a) y (b) se puede afirmar que se ha obtenido una buena reproducibilidad tanto en la composición del gas de salida como en el perfil de temperatura para los tres ciclos consecutivos $Ca-Cu$ con el tiempo. En vista de la figura 6.23(a) se puede confirmar que el breakthrough de los gases ha sido prácticamente idéntico, siendo en todos los

casos el breakthrough para el CH_4 posterior al del H_2 y CO . También se ha observado el exceso en la concentración de CO y H_2 a la salida para los ciclos 2 y 3 que como se mencionó en los párrafos anteriores, podría estar relacionada con la descomposición térmica de CH_4 y posterior gasificación de C. Por otra parte, la figura 6.23(b) que muestra la evolución del perfil de temperatura con respecto a la longitud del lecho y el tiempo para los 3 ciclos Ca-Cu, indica que el lecho se ha mantenido estable ya que se han obtenido resultados muy similares a lo largo de los ciclos.

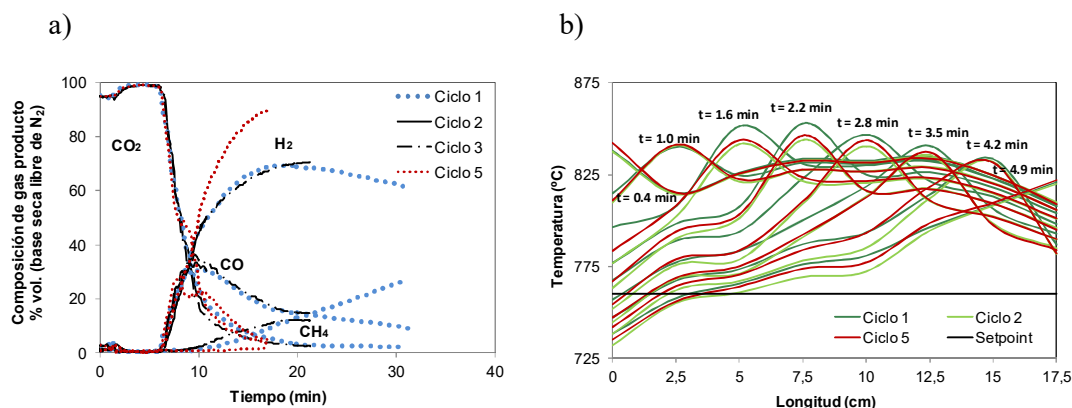


Figura 6.23. Etapa de reducción/calcinación: **a)** Evolución de la concentración de gas producto con el tiempo en los ciclos consecutivos. **b)** Evolución de los perfiles de temperatura con la longitud de lecho y el tiempo en los ciclos consecutivos.

En resumen a los 3 ciclos completos Ca-Cu, en la tabla 6.8 se pueden observar los balances de materia para cada una de las etapas del proceso. Durante la etapa de producción de H_2 (A) el sorbente ha sido capaz de capturar en torno al 0,35 g CO_2 /g sorbente calcinado, todo el Cu y Ni presentes en el reactor fueron oxidados en la etapa B y reducidos en la etapa C, y eficiencias de calcinación en torno al 85% (base molar) durante la etapa C para los 3 ciclos Ca-Cu se obtuvieron en el momento en que se observó el break-through del H_2 y el CO , mientras que eficacias en torno al 95% (base molar) se obtuvieron considerando el momento en el que se observó el break-through del CH_4 .

Tabla 6.8. Balances de materia para las tres etapas del proceso y ciclos consecutivos Ca-Cu con la mezcla de tres materiales.

		Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4
ETAPA A	moles CO ₂ capturados =	0,2241	0,2074	0,1980	0,1959
	g CO ₂ /g sorbente =	0,3945	0,3650	0,3485	0,3447
ETAPA B	moles Cu oxidados =	0,4700	0,4700	0,4700	0,4700
	moles CaCO ₃ formados =	0,2452	0,2448	0,2356	0,2270
ETAPA C	moles CuO reducidos =	0,4700	0,4700	0,4700	0,4700
	moles CaCO ₃ calcinados = (hasta breakthrough de CO y H ₂)	0,2103	0,2069	0,1974	0,1884
	Eficacia calcinación (% mol) = (hasta breakthrough de CO y H ₂)	85,8	84,5	83,8	83,0
	moles CaCO ₃ calcinados = (hasta breakthrough de CH ₄)	0,2412	0,2370	0,2242	0,2140
	Eficacia calcinación (% mol) = (hasta breakthrough de CH ₄)	98,4	96,8	95,1	94,3

Etapas C' adicional

Durante la experimentación se llevó a cabo una etapa C' adicional o de pre-reformado, se trata de una etapa intermedia que como se ha comentado en el Capítulo 1 de esta Tesis se ha propuesto recientemente en literatura con el objetivo de obtener la corriente de gas reductor necesaria para alimentar en la etapa C y realizar el enfriamiento del lecho [25, 95, 96] para el comienzo de un nuevo ciclo Ca-Cu.

De este modo, se alimentó un flujo total de 35,7 IN/h con un ratio S/C = 1 a 800 °C y 1 bar, lo que se corresponde con una velocidad espacial de gas de 0,16 m/s.

En la figura 6.24(a) se muestra la evolución de la composición de gas producto (H₂, CO₂, CO y CH₄, en base seca y libre de N₂) con el tiempo para los 4 ciclos Ca-Cu. Como se puede observar en esta figura, donde aparecen representados los valores de equilibrio en líneas grises, el sistema formado por el material de Cu, sorbente y catalizador bajo las condiciones de operación se han alcanzado las condiciones típicas de un equilibrio SMR a alta temperatura. De este modo, en vista de las concentraciones de H₂ y CO obtenidas, ésta corriente de gases reductores resultaría adecuada para utilizar como alimentación en la etapa C del proceso.

La temperatura de 800 °C fijada para el desarrollo de la etapa hace que no tenga lugar la reacción WGS y por lo tanto a la salida del reactor la concentración de CO sea superior a la de un reformado convencional.

Además se pueden observar pequeños escalones en los perfiles de concentración de los diferentes gases en la figura 6.24(a) lo que indicaría que nos encontramos entre los equilibrios

SER y SMR dependiendo de la zona del lecho, así en equilibrio SER la temperatura sube debido a la carbonatación y se observa una mayor concentración de H_2 mientras que en SMR la temperatura disminuye observándose un ligero descenso en la concentración de H_2 medida a la salida del reactor. Así en la figura 6.23(b) se puede observar que a medida que la reacción de carbonatación finaliza en cada porción del lecho, éste se va progresivamente enfriando.

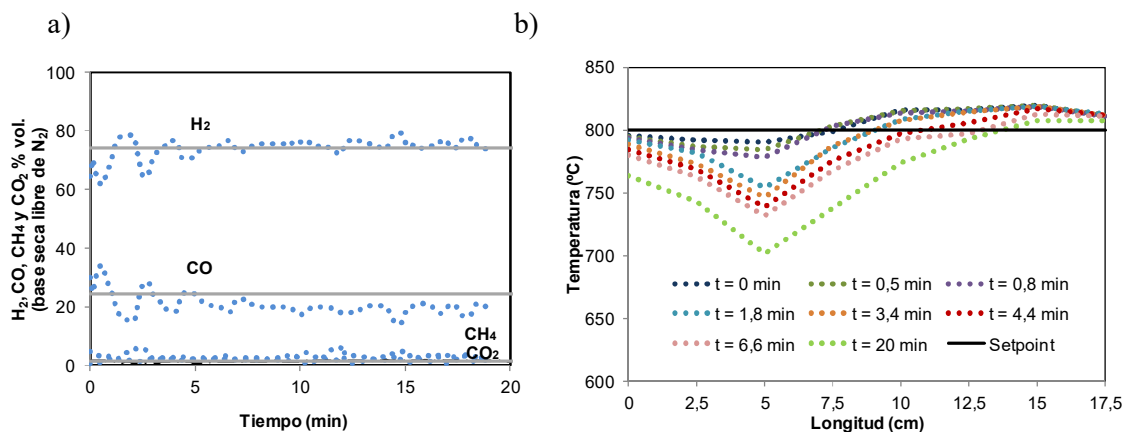


Figura 6.24. Etapa C' adicional: a) Evolución de la concentración de gas producto con el tiempo para el primer ciclo Ca-Cu. b) Evolución del perfil de temperatura con la longitud de lecho y el tiempo para el primer ciclo Ca-Cu.

En la figura 6.25 se ha representado la evolución de la concentración de gas producto con el tiempo durante el desarrollo de la etapa C' para los ciclos consecutivos Ca-Cu. En vista de los datos obtenidos se puede observar una buena reproducibilidad con el número de ciclos.

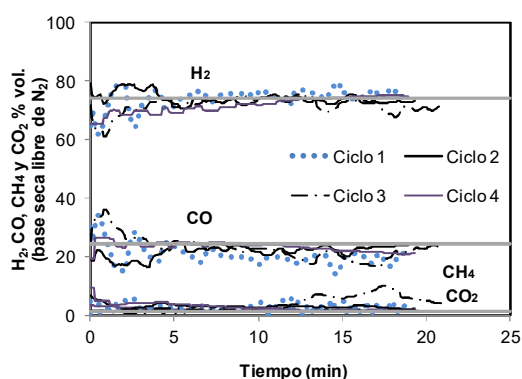


Figura 6.25. Etapa C' adicional. Evolución de la concentración de gas producto con el tiempo para los ciclos consecutivos Ca-Cu.

6.1.4.4. Caracterización de muestras tras 3 ciclos completos Ca-Cu

Tras la campaña experimental desarrollada en la planta de lecho fijo con los tres materiales en 3 ciclos completos Ca-Cu, se separaron mediante tamizado y utilizando un imán 5 diferentes fracciones de tamaños comprendidos entre 2 mm hasta $< 0,2$ mm. Dichas muestras, fueron analizadas mediante XRD lo que permitió determinar las especies presentes en cada una de ellas. En la figura 6.26 se pueden ver las figuras XRD obtenidas para los distintos materiales.

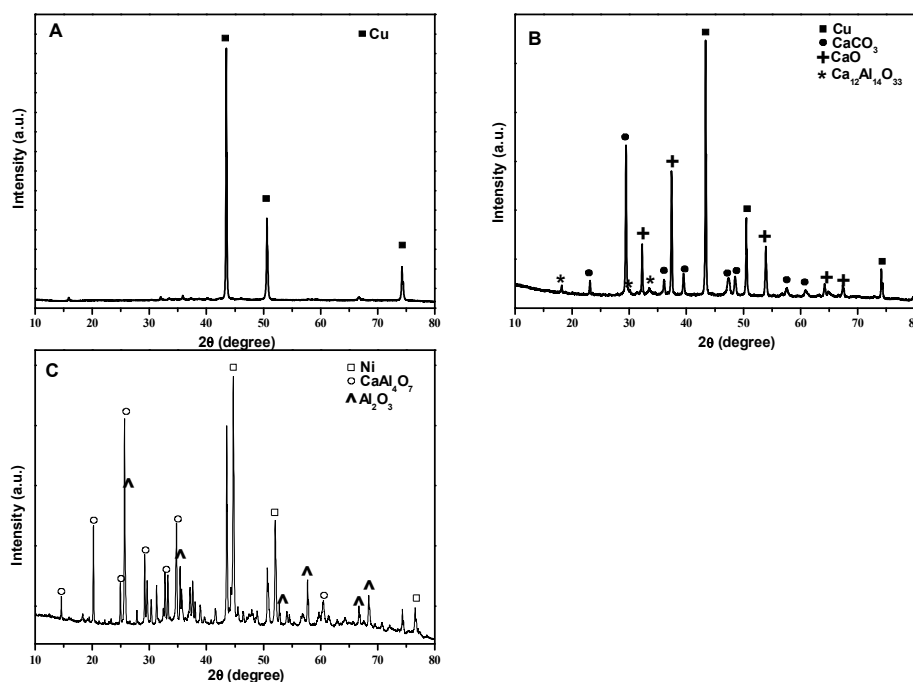




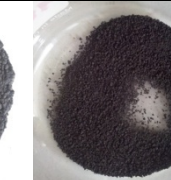


Figura 6.26. Difractogramas XRD de los materiales usados en lecho fijo tras 5 ciclos completos Ca-Cu: a) material de Cu, b) sorbente, c) catalizador.

Por otro lado, en la tabla 6.9 se recogen los resultados obtenidos mediante el análisis XRD. La fracción de mayor tamaño, como era de esperar, se correspondió con 100% peso de Cu reducido. La presencia de CaO, CaCO_3 y mayenita (76,2% en peso) asociados al sorbente, junto con restos de Cu (23,8% en peso), se observaron en las muestras comprendidas entre tamaños de 0,2 a 1 mm. Por último, en la fracción $4 < 0,2$ mm se encontró la presencia de las especies referidas al catalizador (Ni 14% en peso y CaAl_2O_4). En vista de los resultados obtenidos mediante XRD parece ser que los sólidos presentan una elevada estabilidad con los ciclos Ca-Cu, ya que no se ha observado la formación de especies intermedias entre el Cu y el CaO, o entre el Ni y alguno de los compuestos anteriores y por lo tanto resultarían óptimos para su uso en el proceso.

Tabla 6.9. Fotografías de las diferentes fracciones recogidas tras la experimentación en tres ciclos completos Ca-Cu, fases XRD presentes en cada una de ellas y porcentajes en peso de las mismas.

	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	Fracción 5
					
	1 - 2 mm	0,6 - 1 mm	0,2 - 0,6 mm	< 0,2 mm	Remanente (2 mm hasta < 0,2 mm)
Cu	100,0	23,8	8,6	6,0	
CaCO₃		41,6	54,6	4,0	0,7
CaO		29,9	29,9	4,0	
Ca₁₂Al₁₄O₃₃ Mayenite		4,7	4,7	2,0	1,7
CaO(Al₂O₃)₂ Grossite			2,2	50,0	60,0
CaAl₂O₄				5,0	10,0
Al₂O₃				15,0	14,0
Ni				14,0	10,0

Como se puede apreciar en la tabla 6.9, tras la realización de los 5 ciclos consecutivos Ca-Cu parte del catalizador se desmoronó (ver fracción 5 con alto contenido en Ni), por lo que se debería realizar investigación para desarrollar catalizadores con una estabilidad mecánica tras un número elevado de ciclos bajo condiciones de presión y temperatura como las empleadas en el proceso.

6.2. DEMOSTRACIÓN DEL CICLO COMPLETO Ca-Cu DE PRODUCCIÓN DE H₂ EN LECHO FIJO CON MATERIAL MIXTO Y CATALIZADOR

Con el objetivo de demostrar el comportamiento conjunto del material mixto (estudiado en el apartado 4.4 del Capítulo 4 y 5.3 del Capítulo 5) y el catalizador seleccionados en el ciclo completo Ca-Cu de producción de H₂, una vez seleccionadas las condiciones óptimas de operación para cada una de las etapas (ver apartado 6.1), se llevaron a cabo experimentos similares a los descritos en el apartado 6.1.4 de demostración de ciclo completo con tres materiales, en la planta que consta de un reactor de lecho fijo dispuesto con 15 termopares descrita en el apartado 3.5.5.

6.2.1. Materiales empleados

Material mixto

Para el desarrollo de la campaña experimental de demostración de ciclo completo Ca-Cu de producción de H₂ en reactor de lecho fijo, se empleó el material mixto descrito en el apartado 4.4 del Capítulo 4 con un contenido de 53% en peso de CuO, 22% en peso de CaO y 23% en peso de Ca₁₂Al₁₄O₃₃. El material mixto presenta un tamaño de partícula comprendido entre 0,8 mm y 1 mm, el cual resulta adecuado para la operación en lecho fijo. Como se ha mencionado en el apartado 4.4, el material presenta valores de capacidad de captura de CO₂ y OTC adecuados para el proceso Ca-Cu.

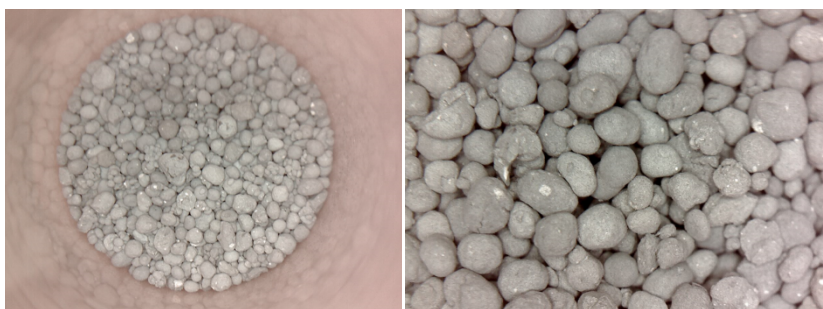


Figura 6.27. Fotografía de material mixto.

Catalizador

El catalizador utilizado durante el presente estudio fue el mismo catalizador comercial empleado en el apartado 6.1 con un contenido de entre 15,9 – 20% en peso de Ni. Este material se

encuentra disponible en forma de pellet, y por lo tanto se trituró y tamizó hasta un tamaño de partícula comprendido entre 600-1000 μm .

Las principales características físico-químicas de los materiales utilizados se detallan en la Tabla 6.10.

Tabla 6.10. Características físico-químicas de los materiales estudiados.

	Material mixto	Catalizador
Composición (% en peso)	53 CuO/ 22 CaO/ 25Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	15.9 – 20 Ni/CaAl ₂ O ₄
Capacidad de captura de CO ₂ (g CO ₂ /g muestra calcinada y reducida)	0,155	----
OTC (g O ₂ /g muestra calcinada y reducida)	0,1	----
Diámetro de partícula (mm)	0,8 - 1	0,6 - 1
ρ (kg/m ³)	4047	3400
Área superficial (m ² /g)	4	25
% Porosidad	56	41

6.2.2. Demostración del ciclo completo Ca-Cu de producción de H₂ con material mixto y catalizador

6.2.2.1. Descripción del experimento

En la presente investigación, una mezcla formada por el material mixto (67,8 g) y el catalizador (5 g) se introdujo en el reactor para estudiar las diferentes etapas del proceso Ca-Cu de producción de H₂. El resultado fue un lecho de aproximadamente 13 cm de composición 49,4% en peso de CuO, 20,5% en peso de CaO y 1,3% en peso de Ni, correspondiéndose el resto (28,9% en peso) con la fracción de material inerte (Ca₁₂Al₁₄O₃₃ del material mixto y CaAl₂O₄ del catalizador). Esta composición se corresponde en términos de los procesos típicos SER, con un ratio Z (sorbente/catalizador) de 3 y un ratio Cu/Ca molar de 2. Como se ha detallado con anterioridad en el apartado 6.1 estos valores resultarían adecuados desde el punto de vista operacional del proceso Ca-Cu ya que se encuentran dentro de los valores propuestos durante el diseño y modelado del proceso [54, 58]. Por lo tanto, deberían alcanzarse composiciones típicas de la etapa SER para ese ratio Z en un amplio rango de presiones de operación, ratios molares S/C y velocidades espaciales y por otro lado, un ratio Cu/Ca en torno a 2 debería permitir la calcinación completa del CaCO₃ durante la etapa C del proceso utilizando una corriente con una composición típica de gas sintético [95].

Tabla 6.11. Características del lecho de materiales empleado.

Z (sorbente/catalizador)	3
Masa material mixto (g)	67,8
Masa catalizador (g)	5
Altura de lecho (cm)	13
% en peso de CuO en el lecho	49,4
% en peso de CaO en el lecho	20,5
% en peso de Ni en el lecho	1,3

En primer lugar, la etapa SER del proceso Ca-Cu ha sido evaluada para diferentes velocidades espaciales de CH_4 para el sistema material mixto-catalizador. Los experimentos fueron llevados a cabo a 650 °C y 1 bar de presión utilizando un ratio S/C de 3,2.

Una vez las condiciones experimentales para la etapa SER fueron validadas, se realizaron 4 ciclos consecutivos de las tres etapas principales del proceso Ca-Cu en la instalación de lecho fijo descrita en el apartado 3.5.5 empleando un ratio molar S/C de 3,2 y una velocidad espacial de 2,4 $\text{kgCH}_4/\text{h kg cat}$ a 10 bar durante el transcurso de la etapa A. Con anterioridad al desarrollo de cada ciclo Ca-Cu, los materiales en el reactor fueron reducidos y calcinados mediante el calentamiento progresivo del lecho hasta 875 °C con una corriente del 10%vol. de H_2 en N_2 para asegurar que no había CaCO_3 presente en el reactor y que tanto el Cu como el Ni se encontraban en forma metálica. En la tabla 6.12 se detallan las condiciones experimentales empleadas durante el estudio de las diferentes etapas del ciclo Ca-Cu.

Las condiciones experimentales de temperatura y presión requeridas en las diferentes etapas fueron se adaptaron previamente en cada uno de los ciclos. En la tabla 6.12 se han incluido también las condiciones de operación empleadas durante cada una de las etapas de adaptación. Como se mencionó en el apartado 6.1 del presente Capítulo, aunque la incorporación de etapas de adaptación es necesario en el caso de las pruebas del concepto en reactor de lecho fijo del proceso Ca-Cu de forma experimental, estas etapas serían diferentes en el caso de la implementación del proceso a escala industrial (de-presurización, limpieza, adaptación), debido a la operación de diferentes reactores en paralelo. Además, en similitud con la experimentación llevada a cabo para 3 materiales, durante la campaña experimental se mantuvieron las condiciones de operación específicas para cada etapa hasta observar la ruptura completa de los gases sin embargo, a escala industrial el final de cada etapa tendría lugar justo antes de comenzar la curva de ruptura de gases.

Tabla 6.12. Condiciones experimentales para las diferentes etapas del ciclo Ca-Cu.

	Adaptación A	Etapas A: Etapas de producción de H ₂	Adaptación B	Etapas B: Etapas de oxidación	Adaptación C	Etapas C: Etapas de reducción/ calcinación
P (bar)	1-10	10	10	10	10-1	1
T _{initial bed} (°C)	Hasta 675	675	Hasta 700	700	Hasta 820	820
Composición (% vol.)	10 H ₂ , 90 N ₂	23 CH ₄ , 72 H ₂ O, 5 N ₂	100 N ₂	5 O ₂ , 95 N ₂	40 CO ₂ , 60 N ₂	54 H ₂ , 27 CH ₄ , 12 CO, 7 N ₂

Al comienzo de cada ciclo Ca-Cu, tuvo lugar un período de adaptación en el que se calentó el lecho hasta 675 °C empleando una corriente conteniendo 10%vol. de H₂ en N₂, adaptando progresivamente durante esta etapa la presión hasta 10 bares. Una vez la temperatura y la presión se encontraron estables, la etapa de reformado mejorado (SER) tuvo lugar mediante la incorporación al sistema de una mezcla del 23%vol. CH₄, 72%vol. H₂O y 5%vol. N₂ (S/C = 3,2) con un flujo total de 77,4 lN/h. La etapa de producción de H₂ se mantuvo hasta que el sorbente se hubo saturado por completo, y por lo tanto las composiciones obtenidas se correspondían con una etapa de reformado convencional. Cuando la composición de gas producto se encontró estable bajo condiciones SMR, una corriente de 77,4 lN/h de N₂ puro se alimentó al sistema manteniendo la presión constante y prosiguiendo con el calentamiento del lecho hasta 700 °C. Cuando la temperatura del lecho se situó estabilizada en 700 °C, una corriente de gas de 77,4 lN/h con un 5%vol. O₂ en N₂ se introdujo para llevar a cabo la etapa de oxidación. De la misma forma que durante la etapa SER, durante la etapa de oxidación la composición de la corriente de entrada se mantuvo hasta observar la ruptura de los gases y por tanto, la estabilización de la composición del gas de salida a valores similares a los de la composición de entrada. La última etapa de adaptación tuvo lugar tras la oxidación con la finalidad de reducir la presión total de operación del sistema hasta 1 bar y aumentar la temperatura del lecho hasta 820 °C utilizando una corriente de gas de composición 40%vol. CO₂ en N₂ para evitar que parte del CaCO₃ fuera calcinado durante esta etapa. Cuando la presión y la temperatura estuvieron adaptados a 1 bar y 820 °C respectivamente, el set point del sistema de control fue rápidamente fijado en 760 °C para evitar cualquier entrada de potencia mediante el cable calefactor y al mismo tiempo, se introdujo una corriente de 55,7 lN/h con una composición de 54%vol. de H₂, 27%vol. de CH₄, 12%vol. CO y 7%vol. N₂. En dichas condiciones tuvo lugar la etapa de reducción/calcinación y de nuevo, el período de ruptura de los gases se extendió hasta alcanzar la estabilización de la composición de gas a la salida del reactor. Una vez hubieron tenido lugar las tres etapas principales del proceso Ca-Cu, la temperatura del lecho se aumentó empleando un flujo del

10%vol. de H_2 en N_2 para comprobar que no se producía la liberación de $CaCO_3$ adicional que no hubiera reaccionado durante la etapa de calcinación/reducción así como consumo de H_2 por parte de los materiales. Entonces el lecho, completamente calcinado y reducido, estaría en condiciones adecuadas para comenzar un nuevo ciclo Ca-Cu.

6.2.2.2. Validación del ciclo completo Ca-Cu con material mixto y catalizador

En similitud con la experimentación realizada en lecho fijo con 3 materiales (ver apartado 6.1) los parámetros de operación para cada una de las etapas de la experimentación con material mixto y catalizador fueron seleccionados en base a los trabajos publicados en la literatura relacionados con el modelado de las diferentes etapas del proceso Ca-Cu [54, 58, 83, 101] así como con el trabajo experimental concerniente al proceso desarrollado en diferentes instalaciones [53, 83, 149].

Etapas A: Producción de H_2 vía reformado mejorado de CH_4

Como se ha mencionado con anterioridad, la producción de H_2 se ve favorecida a bajas presiones mientras que la captura de CO_2 por parte del sorbente se ve disminuida a temperaturas por encima de $750\text{ }^{\circ}C$, causando una disminución en el rendimiento de H_2 obtenido. Por otra parte, la conversión de CH_4 se ve favorecida empleando ratios S/C altos aunque se debe prestar atención a la posible hidratación del sorbente. Como ha quedado demostrado en el apartado 6.1 para el ciclo completo Ca-Cu con tres materiales en reactor de lecho fijo, el sistema fue capaz de convertir hasta $2,4\text{ kg }CH_4/h\text{ kg cat}$ con una relación sorbente/catalizador Z de 3, un ratio S/C de 3,2, $650\text{ }^{\circ}C$ y 10 bares, produciendo una corriente de gas con en torno al 93,5%vol. H_2 (en base seca y libre de N_2).

En el presente apartado, en primer lugar se llevaron a cabo tres ciclos consecutivos de la etapa A del proceso utilizando tres diferentes velocidades espaciales de CH_4 con la finalidad de determinar los límites operacionales para la mezcla material mixto-catalizador. Durante los experimentos, la composición y cantidad del lecho de materiales se mantuvo constante con un ratio másico Z de 3 y un ratio molar Cu/Ca de 2,2. Para determinar los límites operacionales en cuanto a velocidad espacial del sistema material mixto - catalizador, se empleó un ratio S/C de 3,2 a $650\text{ }^{\circ}C$ y 1 bar, variando la velocidad espacial de CH_4 entre 1,8 y $4\text{ kg }CH_4/h\text{ kg cat}$ para cada uno de los ciclos estudiados. Como se explicó con anterioridad, el reactor de lecho fijo fue diseñado para operar en condiciones isotermas y entonces, se supone que tanto la temperatura del gas como del lecho en el comienzo del lecho, son las mismas ($650\text{ }^{\circ}C$), y ésta temperatura se

mantiene durante el experimento gracias al sistema de control de la planta. Cada uno de los 3 ciclos consecutivos sobre la etapa A del proceso consistió en una etapa de reformado/carbonatación (reformado mejorado) seguida por la calcinación del sorbente bajo condiciones reductoras para adecuar los materiales para el comienzo de un nuevo ciclo.

La Figura 6.28 muestra los resultados experimentales sobre el efecto de la velocidad espacial de CH_4 en la composición de gas producto (evolución de H_2 y CO_2 con el tiempo en base seca y libre de N_2). Las predicciones termodinámicas del equilibrio calculadas mediante el software HSC Chemistry (líneas grises) también se han incluido en la figura. Para cada uno de los ciclos estudiados a diferente velocidad espacial de CH_4 , se pueden diferenciar los tres períodos típicos de un proceso SER: el período de pre-breakthrough en el que el sorbente está reaccionando con el CO_2 y la reacción de reformado mejorado se desplaza hacia la producción de H_2 , el periodo de transición o breakthrough y el post-breakthrough en el que el sorbente se encuentra saturado por completo y se obtienen composiciones típicas de un reformado convencional. A la vista de los resultados que se muestran en esta figura, se determinó que el sistema material mixto-catalizador, en similitud con el sistema de tres materiales, era también capaz de convertir hasta 2,4 kg CH_4 /hkgcat alcanzando las composiciones teóricas del equilibrio tanto en pre como en post-breakthrough. Sin embargo, un aumento de la velocidad espacial de CH_4 hasta 4 kg CH_4 /hkgcat hizo que el período de pre-breakthrough se acortara demasiado y se registraran concentraciones de H_2 ligeramente inferiores a las esperadas. Este hecho podría indicar que la velocidad de carbonatación del CaO bajo dichas condiciones de operación, está en el límite para sostener la reacción SER. Además, las composiciones experimentales durante el SMR para una velocidad espacial de 4 kg CH_4 /hkgcat se encontraron también levemente por debajo de los valores teóricos, lo que indicaría que bajo esas condiciones estaríamos cercanos a los límites de operación del catalizador.

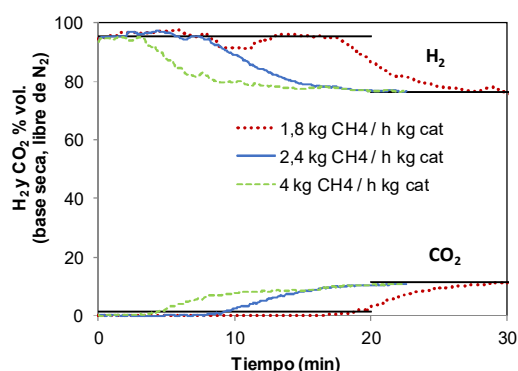


Figura 6.28. Efecto de la velocidad espacial de CH_4 expresada como kg CH_4 /hkgcat en la composición de gas producto con el tiempo. La evolución de H_2 y CO_2 %vol. (base seca, libre de N_2) se ha representado.

Condiciones experimentales: S/C = 3,2, Z = 3, 650 °C y 1 bar.

Los resultados obtenidos para las distintas velocidades espaciales estudiadas están en concordancia con los resultados obtenidos durante las pruebas experimentales en el reactor de lecho fijo con tres materiales y con sorbente-catalizador presentadas en el apartado 6.1. Entonces, parece ser que el Cu dentro de la partícula de material mixto no obstaculiza las reacciones de carbonatación y calcinación y por lo tanto, se consiguen rendimientos similares a los obtenidos en los experimentos sin adicción de Cu.

Una vez encontrados los límites operacionales de los materiales, se realizaron 4 ciclos consecutivos en el reactor empleando un lecho de material mixto-catalizador con las características que se han detallado en la Tabla 6.11 empleando un flujo total de gas de 77,4 l/h. La Figura 6.29 muestra la evolución de la composición de gas producto (H_2 , CO, CO_2 y CH_4 , en base seca y libre de N_2) durante la etapa A del primer ciclo Ca-Cu. El sistema ha sido capaz de alcanzar el equilibrio a 2,4 kg CH_4 /h kg cat, 10 bar, 675 °C y S/C = 3,2, lo que se corresponde con una velocidad lineal de gas de 0,028 m/s.

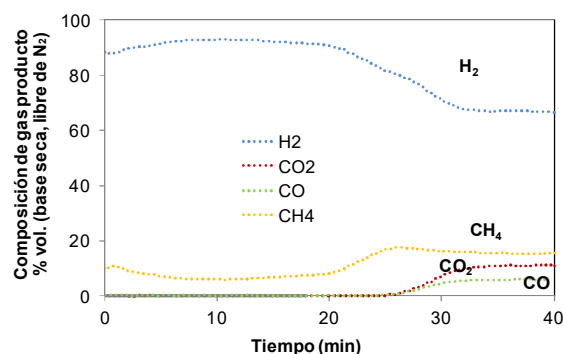


Figura 6.29. Etapa de producción de H_2 : Evolución de la concentración de H_2 y CO_2 en el gas producto con el tiempo en el primer ciclo Ca-Cu. Condiciones experimentales: 2,4 kg CH_4 /h kg cat, 10 bar, 675 °C y S/C = 3,2.

En la Figura 6.30(a) se muestran los resultados de las 4 etapas SER, correspondientes a los 4 ciclos consecutivos Ca-Cu. Específicamente, la figura muestra la evolución de la composición de gas producto (H_2 y CO_2 en base seca y libre de N_2) con el tiempo. En esta figura se puede apreciar que se ha alcanzado el equilibrio SER en el caso de los 4 ciclos, siendo éstos altamente reproducibles. La longitud del pre-breakthrough ha sido prácticamente idéntica para los 4 ciclos y la capacidad de captura de CO_2 ha sido determinada en 0,1653, 0,1624, 0,1601 y 0,1599 g CO_2 /g material mixto calcinado y reducido para los 4 ciclos consecutivos, respectivamente. Como era de esperar, estos valores se encuentran en concordancia con los valores de capacidad de captura de CO_2 obtenidos en los experimentos realizados en TGA para el material mixto.

Únicamente se obtuvo un pequeño descenso en la capacidad de captura de CO_2 a medida que los ciclos avanzaron, lo que se puede apreciar también en el perfil de temperatura obtenido para los diferentes ciclos representado en la Figura 6.30(b), en el cual se registraron menores temperaturas a medida que los ciclos avanzaron. Este hecho se asoció con una menor duración de la reacción de carbonatación debido a la ligera reducción de la capacidad de captura de CO_2 del material mixto. Desde el punto de vista de estabilidad química, estos resultados son prometedores ya que otros autores que han analizado el comportamiento de materiales mixtos Ca-Cu en instalaciones de lecho fijo han encontrado una rápida disminución de la capacidad de captura de CO_2 con los ciclos [60].

Como se puede observar en la Figura 6.30(b) que representa el perfil de temperatura con los ciclos en función de la longitud de lecho y el tiempo, cuando la mezcla de CH_4 y vapor alcanza la superficie del lecho, las reacciones de reformado y WGS tienen lugar, formándose H_2 , CO y CO_2 . Además, tan pronto como el CO_2 es formado, éste reacciona con el CaO presente en el lecho. Como resultado de estas reacciones, el termopar registró un aumento de temperatura en el lecho, lo que era de esperar, dado que la entalpía global de las reacciones es ligeramente exotérmica (-13,7 kJ/mol).

Una vez una porción de lecho ha reaccionado y el CaO comienza a encontrarse saturado en esa zona del lecho, tiene lugar el comienzo de la reacción SMR (endotérmica) y la temperatura comienza a descender en la parte inicial del lecho. El CO_2 producido es mayoritariamente capturado por el CaO en el frente de carbonatación, generando un aumento de temperatura en la siguiente porción de lecho. En este sentido, la temperatura máxima (en torno a 720 °C) se alcanzó en la parte intermedia del lecho tras aproximadamente 6,6 min desde el comienzo de la reacción. Bajo estas condiciones tiene lugar una reacción de carbonatación rápida y la composición de gas producto no se ve afectada por el perfil de temperatura alcanzándose valores de 93,3% vol. de H_2 , 6,01% vol. de CH_4 , 0,35% vol. de CO y 0,34% vol. de CO_2 . La llegada del frente de carbonatación a la última región del lecho se asoció con la saturación del CaO , obteniéndose composiciones típicas de SMR (66,4% vol. H_2 , 16,71% vol. CH_4 , 5,71% vol. CO y 11,18% vol. CO_2). El rendimiento de H_2 obtenido durante la etapa SER para el primer ciclo Ca-Cu ha sido 2,8 mol H_2 /mol CH_4 alimentado y el CaO ha sido capaz de capturar en torno a 0,16 g CO_2 /g material mixto.

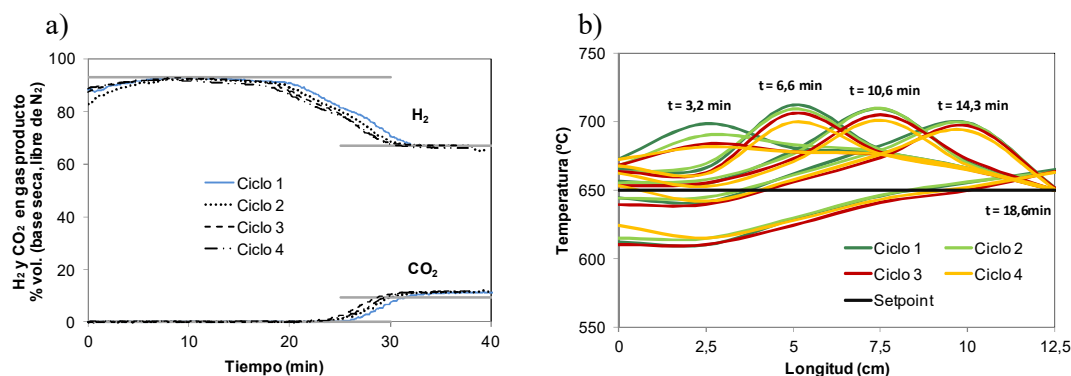


Figura 6.30. Etapa de producción de H_2 mediante reformado mejorado. a) Evolución de H_2 y CO_2 en el gas producto con el tiempo para los 4 ciclos consecutivos Ca-Cu. b) Evolución del perfil de temperatura con la longitud del lecho y el tiempo para los cuatro ciclos consecutivos. Condiciones experimentales: 2,4 kg CH_4/h kg cat, 10 bar, 675 °C y S/C = 3,2.

Etapa B: Etapa de oxidación

La siguiente etapa del proceso Ca-Cu se corresponde con la etapa de oxidación del Cu en condiciones de temperatura y presión que eviten la descomposición del $CaCO_3$. Como se comentó con anterioridad, es necesario prestar especial atención a la temperatura máxima de operación ya que la oxidación de Cu es una reacción altamente exotérmica (-156 kJ/mol) y podrían ocasionarse puntos calientes que podrían afectar a la eficiencia de captura de CO_2 en el ciclo Ca/Cu así como la estabilidad química y mecánica de materiales. Dado que el contenido en Cu en el reactor viene fijado por los requerimientos energéticos de la etapa de calcinación/reducción, la utilización de una corriente con O_2 diluido se propone como la estrategia más eficaz para reducir la temperatura en el reactor [25, 97]. En este sentido, la etapa de oxidación fue llevada a cabo a 10 bar con una corriente de 5% vol. de O_2 a 725 °C y una velocidad espacial de gas de 0,026 m/s.

Al comienzo de esta etapa, el lecho se calentó hasta 725 °C y una vez alcanzada la temperatura el set point de control se fijó en 700 °C para evitar la entrada de potencia eléctrica en el reactor. La Figura 6.31 muestra la evolución de la composición de gas producto en los diferentes ciclos así como los perfiles de temperatura obtenidos durante la reacción de oxidación. Específicamente, la Figura 6.31(a) muestra la composición de gas producto con el tiempo durante la etapa B para los 4 ciclos consecutivos Ca-Cu. Se puede apreciar que todo el Cu y el Ni reaccionaron ya que no se registró presencia de O_2 en la corriente del gas de salida del reactor durante los 85 primeros minutos de reacción, y se produjo una pequeña fuga de CO_2 un poco por encima (concentración máxima de CO_2 medida a la salida de 2,7% vol. de CO_2) de los

valores predichos por el equilibrio teórico (0,85% vol. de CO_2). Este pequeño incremento en la concentración de CO_2 a la salida durante la oxidación del Cu y del Ni, podría ser causado por deposición de carbono en los sólidos justo después de la etapa de reacción de reformado mejorado. El perfil de temperatura con respecto a la longitud del lecho y el tiempo durante la etapa de oxidación se ha representado para los 4 ciclos Ca-Cu en la Figura 6.31(b). Como se puede corroborar en las Figuras 7(a) y 7(b) la evolución de la composición de gas producto y los perfiles de temperatura durante los 4 ciclos consecutivos han sido reproducibles en gran medida, registrándose la máxima temperatura en la parte central del lecho (en torno a 770°C) a los 32,2 min de reacción. Como se puede apreciar en la Figura 6.31(b), el avance del frente de la reacción de oxidación viene determinado por el desplazamiento de la temperatura máxima en el lecho a lo largo de la longitud del lecho. Como se observó también en las pruebas realizadas con tres materiales, la menor velocidad espacial que se usó en los experimentos con respecto a los valores que aparecen en literatura [54, 95] hizo que el frente de reacción y frente de intercambio de calor avanzaran simultáneamente y no se observara formación de una meseta de temperatura en el perfil de temperatura. En este sentido, en vista de los resultados presentados en la Figura 6.31, el O_2 reaccionó en un frente de reacción estrecho, lo que hace que las condiciones de operación resulten adecuadas desde el punto de vista del escalado del proceso.

La duración de la etapa de oxidación se prolongó debido a la menor presión de operación utilizada para el estudio de esta etapa (10 bar) frente al valor propuesto en literatura (20 bar), lo que ocasionó que una cantidad significativa de CaCO_3 calcinara. Por esta razón, una vez oxidados completamente los materiales se introdujo una corriente concentrada de CO_2 al sistema para no reducir el número de moles de CaCO_3 que deberían ser calcinados mediante reducción del CuO en la siguiente etapa C. Así, la cantidad de moles de CaCO_3 tras esta etapa de acondicionamiento para los 4 ciclos consecutivos fue de 0,2287, 0,2265, 0,2256 y 0,2254, respectivamente.

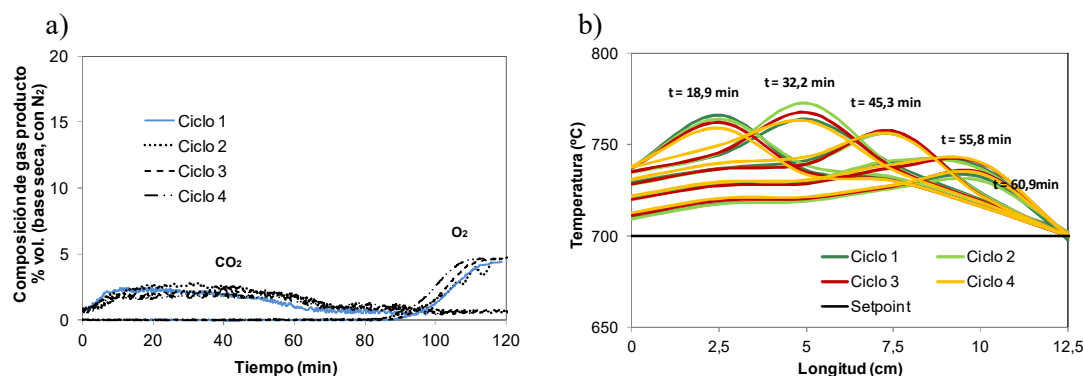


Figura 6.31. Etapa de oxidación. a) Evolución de O₂ y CO₂ en el gas producto con el tiempo para los 4 ciclos consecutivos Ca-Cu. b) Evolución del perfil de temperatura con la longitud del lecho y el tiempo para los cuatro ciclos consecutivos. Condiciones experimentales: 10 bar, 700 °C, 5% vol. de O₂ en N₂.

Etapa C: Etapa de reducción/calcinación

La última etapa del ciclo Ca-Cu se corresponde con la etapa de reducción/calcinación que tiene lugar a presión atmosférica para reducir la temperatura necesaria para realizar la calcinación del CaCO₃. Para el estudio de la etapa de reducción/calcinación con la mezcla material mixto-catalizador se utilizó una corriente con la misma composición que en el caso de 3 materiales (54% vol. H₂, 27% vol. CH₄, 12% vol. CO y 7% vol. N₂), con una composición típica de la mezcla de un gas de síntesis proveniente de una etapa SMR a alta temperatura y la corriente de salida de un sistema PSA de purificación de H₂.

Al igual que en el resto de las etapas, el lecho se calentó en primer lugar hasta 825 °C empleando una corriente con 40% vol. de CO₂ para evitar la calcinación previa del CaCO₃. Una vez la temperatura en el lecho se hubo estabilizado, el setpoint se fijó en 760 °C para evitar la entrada de potencia externa en el reactor y se introdujo la corriente de gases reductores, con velocidad lineal de gas de 0,24 m/s.

Las figuras 6.32(a) y 6.32(b) muestran la evolución de la composición de gas producto con el tiempo, y la evolución de la temperatura con la longitud de lecho y el tiempo, respectivamente para los cuatro ciclos consecutivos desde la entrada en el sistema del agente reductor. Como puede observarse en estas figuras, se ha obtenido una buena reproducibilidad de los datos experimentales para los cuatro ciclos consecutivos, con curvas de ruptura muy similares para los diferentes gases. La rápida salida de CO₂ que se puede observar en la Figura 6.32(a) y el rápido incremento en la temperatura asociado con la reducción del CuO que se puede observar en la Figura 6.32(b) indican que tan pronto como el gas reductor llega a la superficie de los sólidos, tiene lugar la reducción en un frente de reacción estrecho, aumentando la temperatura en la parte

inicial del lecho favoreciendo la calcinación del CaCO_3 . Una vez comienzan la reducción y calcinación de los materiales, la composición registrada para el gas de salida contiene CO_2 ya que el H_2O es previamente condensado. El breakthrough de la calcinación del CaCO_3 y la reducción del CuO se produjeron prácticamente al mismo tiempo lo que indica que los frentes de calcinación y reducción avanzan simultáneamente a lo largo del lecho. La máxima concentración de CO_2 se alcanzó en la parte central del lecho en torno a los 2 min del comienzo de la entrada del agente reductor en el sistema, y también se correspondió con la máxima temperatura registrada por el sistema de control (860°C). Cuando todo el CuO reaccionó, los gases reductores abandonaron el lecho sin conversión, y la concentración de CO_2 comenzó a disminuir. Se puede apreciar en la figura 6.32(a), en concordancia con las pruebas realizadas para 3 materiales, que aunque el breakthrough fue similar tanto para el H_2 como para el CO , en el caso del CH_4 la pendiente del breakthrough fue menor y además se registraron valores de H_2 y CO en la salida por encima de los valores de concentración de dichos gases alimentados al sistema. Esto parece indicar que el CH_4 estaría descomponiéndose a C y H_2 , y se estaría formando CO adicional por la reacción entre C y el H_2O remanente.

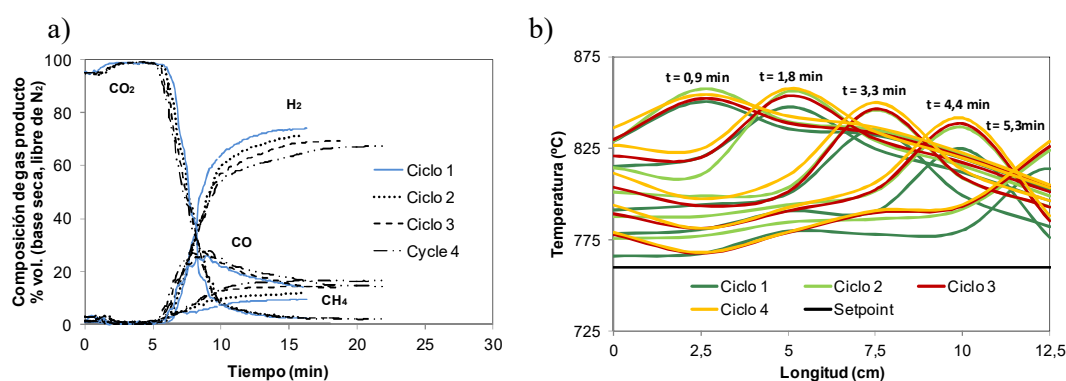


Figura 6.32. Etapa de reducción/calcinación. a) Evolución de la composición de gas producto con el tiempo para los 4 ciclos consecutivos Ca-Cu. b) Evolución del perfil de temperatura con la longitud del lecho y el tiempo para los cuatro ciclos consecutivos. Condiciones experimentales: 1 bar, 820°C , 54% vol. H_2 , 27% vol. CH_4 , 12% vol. CO , 7% vol. N_2 .

En la figura 6.33 se puede observar el gráfico de entrada de potencia en el reactor con el tiempo durante el transcurso de la reacción de reducción/calcinación para el primer ciclo Ca-Cu. Como puede apreciarse en esta figura, no se registra entrada de potencia en el reactor durante el transcurso de esta etapa operando con un set point de 760°C por lo que, el incremento de temperatura registrado en los perfiles representados en la figura 6.32(b) se corresponde únicamente con la reducción exotérmica del CuO .

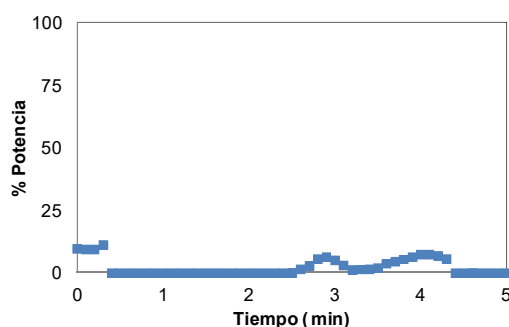


Figura 6.33. Etapa de reducción/calcinación. Evolución de la entrada de potencia en el reactor con el tiempo durante el transcurso de la etapa C para el primer ciclo Ca-Cu.

Para los 4 ciclos consecutivos Ca-Cu, mediante los balances de materia se ha podido determinar que todo el CuO y el NiO fueron reducidos por completo durante el desarrollo de esta etapa permitiendo alcanzar eficacia de calcinación muy similares a los resultados obtenidos para los 3 materiales estudiados en el apartado 6.1.4, resultando ser cercanas al 85% hasta el momento del break-through del H₂ y el CO, y superiores al 95% hasta el momento en que se produce el breakthrough del CH₄. En la tabla 6.13 se detallan los valores obtenidos mediante los balances de materia realizados a las diferentes etapas del proceso.

Tabla 6.13. Balances de materia para las tres etapas del proceso y ciclos consecutivos Ca-Cu con la mezcla material mixto-catalizador.

		Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4
ETAPA A	moles CO ₂ capturados =	0,2256	0,2235	0,2204	0,2201
	g CO ₂ /g material reducido y calcinado=	0,1653	0,1624	0,1601	0,1599
ETAPA B	moles Cu oxidados =	0,4650	0,4650	0,4650	0,4650
	moles CaCO ₃ formados =	0,2287	0,2265	0,2256	0,2254
ETAPA C	moles CuO reducidos =	0,4650	0,4650	0,4650	0,4650
	moles CaCO ₃ calcinados = (hasta breakthrough de CO y H ₂)	0,1946	0,1909	0,1897	0,1888
	Eficacia calcinación (% mol) = (hasta breakthrough de CO y H ₂)	85,1	84,3	84,1	83,8
	moles CaCO ₃ calcinados = (hasta breakthrough de CO y H ₂)	0,2226	0,2189	0,2169	0,2164
	Eficacia calcinación (% mol) = (hasta breakthrough de CO y H ₂)	97,3	96,3	96,1	95,9

6.2.2.3. Caracterización de muestras tras ciclos completos

La figura 6.34 muestra los difractogramas XRD de la muestra fresca (oxidada y calcinada) y la muestra usada en 4 ciclos en reactor de lecho fijo (reducida y calcinada). El análisis reveló que las únicas especies presentes cuando el material se encontraba oxidado y calcinado fueron CuO, CaO y $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, apareciendo Cu en vez de CuO en el caso del material reducido tras su uso en reactor. En ningún caso se identificó la formación de especies intermedias lo que indica que el material presenta una buena estabilidad química operando bajo las condiciones estudiadas en este trabajo y por lo tanto, resultaría adecuado para el estudio del proceso Ca-Cu a mayor escala. Además, es importante mencionar que no se observó interacción entre las especies de Cu y de Ca tras la operación llevada a cabo en la planta experimental con el material mixto. En este sentido, aunque algunos autores que estudiaron la estabilidad química de materiales mixtos en TGA no observaron la formación de especies intermedias entre Ca y Cu, si que se pudo apreciar una pérdida continua en la OTC y la capacidad de captura de CO_2 con los ciclos [64].

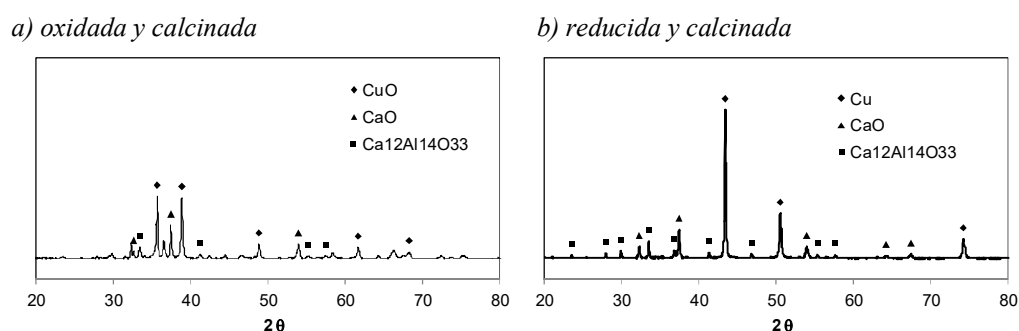
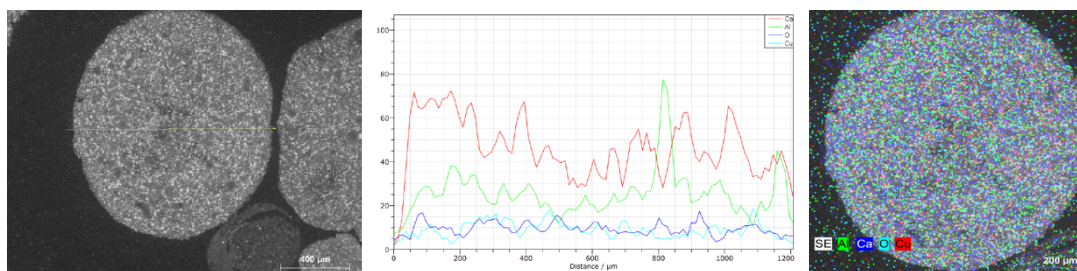


Figure 6.34. Difractogramas XRD del material mixto Ca-Cu: a) material fresco, b) material tras 4 ciclos completos Ca-Cu en reactor de lecho fijo.

La Figura 6.35 muestra imágenes SEM y EDX de la sección transversal de material mixto fresco y ciclado (tras 4 ciclos completos Ca-Cu en reactor de lecho fijo). A pesar de los ciclos llevados a cabo en la planta experimental, se apreció una buena dispersión de los iones de Cu^{2+} y Ca^{2+} en el interior del material tanto en muestras frescas como cicladas. Estos resultados resultan muy prometedores ya que otros autores que han evaluado el comportamiento de materiales mixtos en reactor de lecho fijo, observaron una disminución en la capacidad de captura de CO_2 y una pérdida en la OTC así como un aumento del tamaño de cristal en materiales ciclados que hizo que dichos materiales fueran susceptibles a la fragmentación [60].

a)



b)

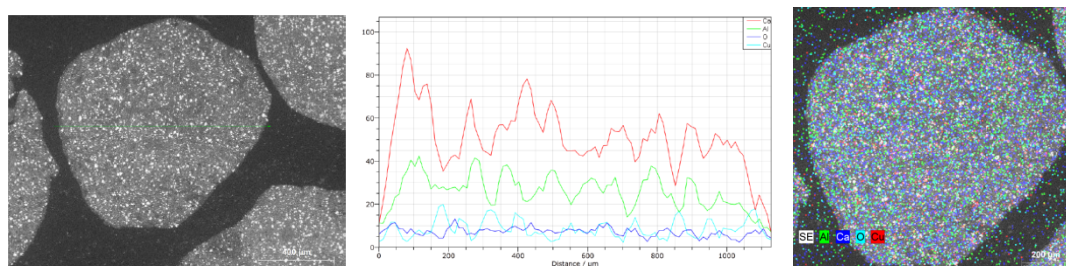
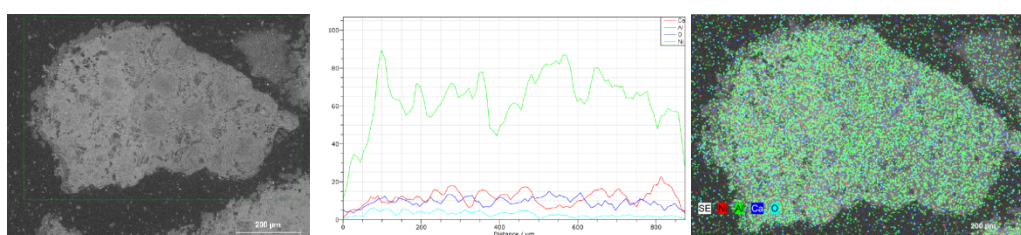


Figura 6.35. Imágenes SEM - EDX de la sección transversal del material mixto: a) material fresco b) material tras 4 ciclos Ca-Cu en reactor de lecho fijo.

Por otro lado, en la figura 6.36 se muestran imágenes SEM-EDX de partículas frescas y cicladas (tras 4 ciclos completos Ca-Cu en reactor de lecho fijo) de catalizador. Como puede apreciarse, al igual que en el caso de los materiales mixtos, tanto para partículas frescas como cicladas se ha observado una distribución homogénea de las diferentes especies atómicas a lo largo de toda la partícula.

a)



b)

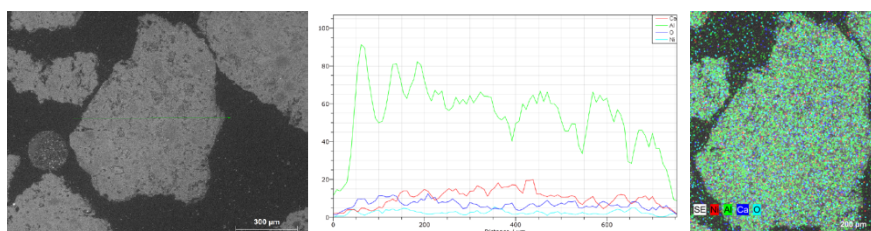


Figura 6.36. Imágenes SEM - EDX de la sección transversal del catalizador: a) material fresco b) material tras 4 ciclos Ca-Cu en reactor de lecho fijo.

Por otra parte, se tomaron también imágenes SEM de partículas completas de material mixto tras la realización de los 4 ciclos completos en reactor de lecho fijo (ver figura 6.37). En dichas imágenes se puede observar que las partículas mantuvieron su forma sin observarse aparición de grietas o aglomeración tras la operación, y con una distribución homogénea de los diferentes elementos a lo largo de las mismas. Se detectaron pequeñas cantidades de Ni en las partículas de material mixto, como resultado de la formación de finos provenientes del catalizador tras la operación que no se consiguieron separar por completo tras el tamizado dado su reducido tamaño.

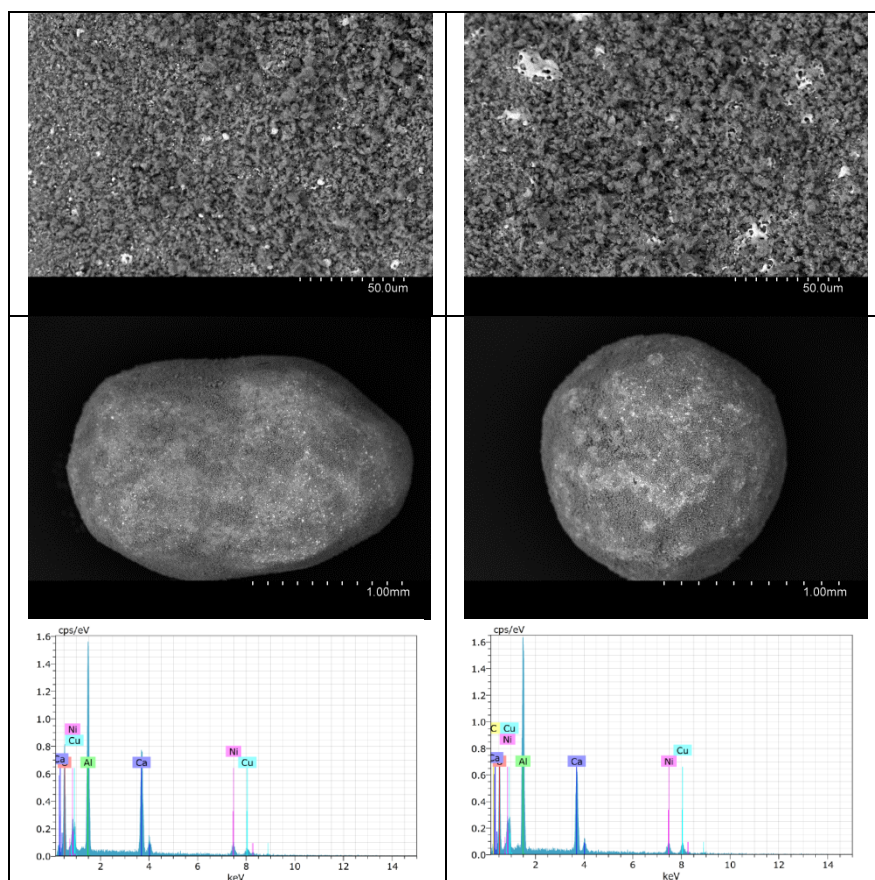


Figura 6.37. Imágenes SEM-EDX de partículas de material mixto tras 4 ciclos completos Ca-Cu en reactor de lecho fijo.

6.3. VALIDACIÓN DEL MODELO DE REACTOR PSEUDO-HOMOGÉNEO

El estudio experimental del proceso Ca-Cu de producción de H₂ llevado a cabo para tres materiales ha sido útil para validar las predicciones teóricas obtenidas mediante la aplicación de un modelo de reactor pseudo-homogéneo desarrollado por Fernández et al. [53-55] en el Instituto Nacional del Carbón (INCAR, CSIC).

El modelo pseudo-homogéneo de reactor de lecho fijo ha sido aplicado para describir el comportamiento en el reactor a lo largo de las tres etapas principales del proceso Ca-Cu para los tres materiales. Así, en la simulación se utilizó un sistema multicomponente con balances de materia y energía globales considerando el término asociado a la caída de presión, adoptando los siguientes supuestos: flujo pistón con dispersión térmica y másica en dirección axial, gradientes de temperatura y concentración radiales despreciables, concentraciones inter-partícula despreciables y gradientes de temperatura a escala de mm, comportamiento de gas ideal, fracción vacía en el lecho constante, mezcla perfecta de sólidos y tamaño de partícula uniforme. En los trabajos publicados a cerca de modelado de las diferentes etapas del proceso se recoge la descripción detallada del modelo [53-55]. En las tablas 6.14 y 6.15 se recogen las ecuaciones generales para el cálculo de los balances de masa y energía a lo largo de las diferentes etapas y la bibliografía considerada para el cálculo de la dispersión axial, las condiciones de equilibrio y las cinéticas de reacción.

Tabla 6.14. Ecuaciones generales empleadas en los balances de materia y energía.

Balances molares de cada componente

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} = -u_g \frac{\partial C_i}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} (D_{eff} \frac{\partial C_i}{\partial z}) + \eta(1 - \varepsilon)r_i \rho_i \quad (6.4)$$

Balance de energía

$$\left((1 - \varepsilon)\rho_s C_{ps} + \varepsilon \rho_g C_{pg} \right) \frac{\partial T}{\partial t} = -u_g \rho_g C_{pg} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} (\lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial z}) - \Sigma \eta_i (1 - \varepsilon) H_{ri} + U(T_w - T) \frac{4}{D_r} \quad (6.5)$$

Balance de momento, ecuación de Ergun

$$\frac{dP}{dz} = -150 \frac{\rho_g u_g (1 - \varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} + 1.75 \frac{\rho_g u_g^2 (1 - \varepsilon)}{d_p \varepsilon^3} \quad (6.6)$$

El coeficiente global de transferencia de calor entre la pared del reactor y el lecho (U) se determinó de forma experimental en 9,5 W/m² K como se ha detallado en el apartado del Capítulo 3. Un factor adicional se incluyó en el modelo en la reacción SMR para hacer frente a las resistencias de transferencia de masa a nivel de partícula, y también para describir la posible disminución de la actividad del catalizador con respecto a la cinética obtenida a partir de las expresiones de Xu and Froment [155], ya que esta simplificación también ha sido utilizada por otros autores [159, 160].

Tabla 6.15. Bibliografía considerada en el cálculo de los coeficientes de dispersión y las cinéticas de reacción.

	Referencias
Masa axial y dispersión térmica	Edwards and Richardson [161] , Vortmeyer and Berninger [162] , Gunn [163]
Equilibrio $\text{CaCO}_3/\text{CaO}/\text{CO}_2$	Baker [26]
Equilibrio $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$	Criado et al. [164]
Cinética reacciones SMR y WGS	Xu and Froment [165]
Cinética de la reacción de descomposición de CH_4	Borghei et al. [166]
Cinética de la reacción de gasificación de C mediante CO_2 y vapor	Snoeck et al. [167]
Cinética de la reacción de carbonatación de CaO	Rodríguez et al. [168]
Cinética de la reacción de calcinación de CaCO_3	Martínez et al. [142]
Cinética de las reacciones de oxidación y reducción del material de Cu	Diez-Martín et al. [143, 144]

Fernández et al. [53-55] Resolvieron el modelo matemático compuesto por ecuaciones diferenciales y algebraicas mediante su programación en MATLAB, teniendo en cuenta las siguientes condiciones de contorno:

$$C_i = C_{i,0} \quad T = T_{s_0} \quad \text{at } t = 0 \quad (6.7)$$

$$C_i = C_{i,n} \quad T = T_{g_{in}} \quad P = P_{in} \quad \text{at } z = 0 \quad (6.8)$$

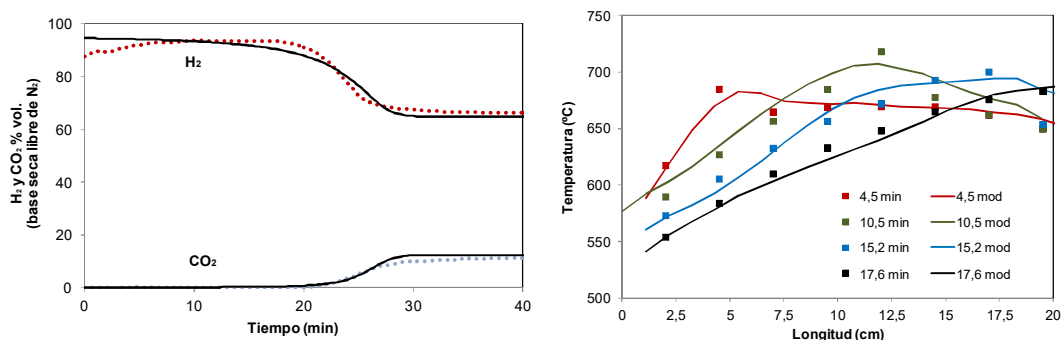
Cabe reseñar que para la ejecución del modelo se utilizaron las cinéticas de las reacciones de oxidación y reducción del material de cobre sobre Al_2O_3 que se han presentado en el Capítulo 5 de este trabajo.

En la figura 6.39 se han representado las predicciones del modelo frente a los resultados experimentales referidos a la evolución de la composición de gas producto con respecto al tiempo y los perfiles de temperatura obtenidos en cada una de las etapas principales del proceso Ca-Cu. En dicha figura se puede apreciar que los datos experimentales se ajustan con bastante exactitud a las predicciones del modelo pseudo-homogéneo en todas las etapas analizadas, lo que indica que el modelo resulta adecuado para predecir el comportamiento del lecho de sólidos durante todas las etapas de reacción involucradas en el proceso Ca-Cu. Así, las composiciones de gases producto experimentales y teóricas para cada una de las etapas han sido muy coincidentes con la diferencia más apreciable en la mayor concentración de CO_2 que se observó durante la etapa B del proceso y que fue asociada con deposición de carbono durante el período de post-breakthrough de la etapa A. Además, los tiempos experimentales a los cuales se

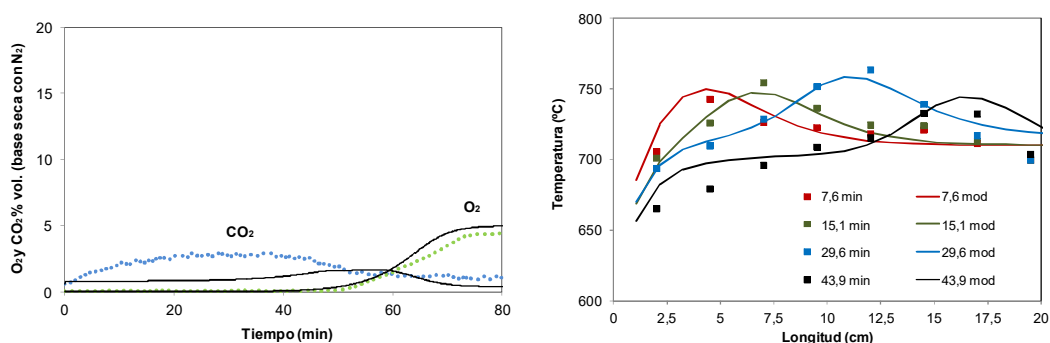
obtuvieron los máximos de temperatura en cada una de las etapas del proceso, han resultado muy similares a los determinados mediante el modelo.

Este hecho es un aspecto muy significativo en la investigación desarrollada sobre el proceso Ca-Cu de cara al escalado del proceso. Además los parámetros cinéticos de las reacciones de oxidación y reducción del material de Cu seleccionado han sido útiles para predecir de forma satisfactoria la evolución de la composición de los gases durante las etapas B y C, lo que ha corroborado los datos obtenidos en el Capítulo 4.

a) Etapa A de producción de H_2 vía SER



b) Etapa B de oxidación del material de Cu



c) Etapa C de reducción de CuO / calcinación del $CaCO_3$

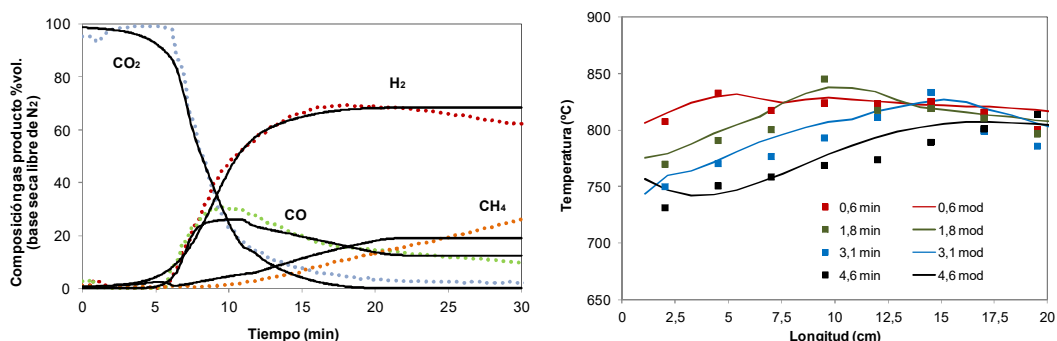


Figura 6.39. Predicciones del modelo pseudo-homogéneo frente a resultados experimentales obtenidos para cada una de las etapas principales del proceso Ca-Cu de producción de H_2 . Los resultados experimentales se muestran en línea punteada y los resultados obtenidos a partir del modelo en línea continua.

CAPÍTULO 7:

Conclusiones

A partir del trabajo de investigación llevado a cabo durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral, se puede concluir que la tecnología de producción de hidrógeno mediante ciclos de reformado Ca-Cu con captura in situ de CO_2 presenta un gran potencial de implementación. En este sentido, el trabajo que se presenta en esta memoria ha permitido el avance en la investigación del proceso Ca-Cu con captura inherente de CO_2 que aunque en la actualidad se encuentra en un estado preliminar de desarrollo, el trabajo experimental realizado en un reactor a escala de laboratorio ha confirmado la capacidad que presenta el proceso desde el punto de vista del desarrollo futuro de sistemas más eficaces y limpios de producción de H_2 para operación a mayor escala mediante el uso de transportadores de oxígeno y sorbentes cálcicos.

A continuación, se detallan las conclusiones específicas diferenciadas en áreas similares a las presentadas en los Capítulos que se han incluido en esta Tesis Doctoral:

Selección de materiales

- Se han desarrollado con éxito materiales de cobre altamente estables, soportados sobre Al_2O_3 y MgAl_2O_4 con un contenido en Cu adecuado para el proceso (alrededor del 65% de peso), sintetizados mediante co-precipitación y mezcla mecánica. Dado que la técnica de co-precipitación presentaría una mayor simplicidad de cara al escalado, se decidió operar con materiales preparados mediante dicha ruta de síntesis. Así, los materiales preparados mediante co-precipitación en forma de polvo, posteriormente se peletizaron y su estabilidad química fue analizada en 150 ciclos de oxidación-reducción a 850 °C y 100 ciclos de oxidación-reducción a 900 °C obteniéndose pérdidas máximas del 5% en los valores de capacidad de transporte de oxígeno entre los primeros y los últimos ciclos de reacción. Estos materiales además presentan una capacidad de transporte de oxígeno adecuada desde el punto de vista del proceso Ca-Cu (entre 0,15 - 0,16 mg O/mg de material) y propiedades mecánicas adecuadas.
- Sin embargo, se ha comprobado que la ruta de co-precipitación y posterior calcinación a 870 °C durante 2 h no resulta una vía adecuada para preparar materiales de cobre soportados sobre ZrO_2 ya que éstos materiales mostraron una pérdida progresiva en la capacidad de transporte de oxígeno desde el comienzo de los ciclos de oxidación-reducción. Esta pérdida drástica en la estabilidad química de estos materiales ha sido asociada con la formación de la estructura ZrO_2 monoclinica operando con las condiciones mencionadas con anterioridad durante el proceso de síntesis. Por lo que, los materiales sintetizados sobre ZrO_2 con el contenido en cobre requerido por el proceso

Ca-Cu no resultan adecuados, y se tendría que emplear otro procedimiento de síntesis para conseguir materiales estables sobre este compuesto.

- Las rutas de síntesis de spray-drying y deposición-precipitación no proporcionaron las mejores características químicas a los materiales de cobre, ya que materiales con contenidos en Cu en torno a 65% en peso de Cu preparados mediante estas vías mostraron signos de aglomeración tras los ciclos de oxidación-reducción realizados en TGA así como una mayor pérdida de estabilidad química con los ciclos que los materiales sintetizados mediante co-precipitación o mezcla mecánica.
- En lo que se refiere al material mixto ($\text{CuO}/\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) estudiado en este trabajo, éste presentó un comportamiento químico estable a lo largo de 50 ciclos de carbonatación (650 °C) /oxidación (875 °C) /calcinación (875 °C) /reducción (875 °C) probados en TGA, y los valores experimentales obtenidos para la capacidad de captura de CO_2 y OTC a largo plazo se determinaron en 0,16 mg CO_2 /mg de muestra calcinada y reducida y 0,1 mg O_2 /mg de muestra calcinada y reducida, respectivamente. Cabe destacar que a lo largo de los ciclos realizados no se observó la formación de especies intermedias entre el Cu y el Ca.

Cinéticas de reacción Oxidación-Reducción

- Los parámetros cinéticos intrínsecos que rigen las reacciones de oxidación y de reducción de los materiales de Cu en forma de polvo y pellet con un 65% de Cu (sobre Al_2O_3 y MgAl_2O_4) se determinaron utilizando un modelo de núcleo decreciente (SCM) con control cinético y empleando geometría de placa plana para partículas en polvo y cilíndrica en el caso de los pellets. En este sentido, las fotografías tomadas a la sección transversal de pellets durante el transcurso de las reacciones de oxidación y reducción sugirieron que el SCM podría ser aplicado para evaluar las reacciones de reducción y oxidación de estos materiales.
- La reacción de reducción de los materiales de cobre con H_2 , CO y CH_4 se evaluó en TGA bajo las condiciones de interés para la etapa de reducción/calcinación del proceso Ca/Cu tanto para partículas como para pellets. De este modo, se encontró que la reacción de reducción de los materiales con CH_4 presentaba una mayor dependencia con la temperatura que con el resto de gases reductores, y por lo tanto se obtuvieron los valores más altos de energía de activación para la reacción de reducción de los materiales con este gas. Para los materiales en forma de pellet, se evaluó si el efecto de

la difusión interna del gas podía presentar alguna influencia en la cinética en la reacción de reducción con los diferentes gases. Se demostró que para el material soportado por Al_2O_3 , la reacción de reducción era controlada cinéticamente en el rango de temperatura estudiado ($700\text{ }^\circ\text{C} - 850\text{ }^\circ\text{C}$) independientemente del gas reductor utilizado. Por el contrario, para el material soportado sobre MgAl_2O_4 , la resistencia interna a la difusión comenzaba a ser importante para las reacciones de reducción con CO y CH_4 , lo que se asoció con un menor valor de porosidad en estos materiales con respecto a los materiales sobre Al_2O_3 .

- La reacción de oxidación de los materiales de cobre se estudió en condiciones atmosféricas y de presión, dado que la etapa B del proceso se ha operado experimentalmente a 10 bares de presión. Tanto la reacción de oxidación de los materiales en forma de polvo como la de los pellets presentó una baja dependencia con la temperatura en el rango de temperaturas evaluado ($700\text{ }^\circ\text{C} - 870\text{ }^\circ\text{C}$). La pendiente recta de las curvas de oxidación de las partículas obtenida para distintas presiones parciales de oxígeno sugirieron que la evolución de la conversión era controlada cinéticamente. Para los materiales en forma de pellet, se evaluó el efecto de la difusión interna en la reacción de oxidación observándose que éste no era significativo en el caso de ninguno de los materiales estudiados. Además, se observó que el material utilizado como soporte (Al_2O_3 o MgAl_2O_4) no presentaba una influencia significativa en la reactividad de los materiales. El SCM fue capaz de predecir con éxito la evolución de la reacción de oxidación de las partículas y de los pellets. Por otra parte, se observó que el efecto de la presión en la cinética de oxidación de los materiales de Cu no era significativo, siendo posible utilizar los parámetros obtenidos a presión atmosférica para estudiar la reacción de oxidación bajo condiciones de presión.
- La evolución de la conversión de reducción para un pellet de cobre soportado sobre Al_2O_3 empleando corrientes de alimentación con la composición típica de una etapa de enfriamiento/reformado (70,4 %vol. H_2 , 26,4 %vol. CO y 1,3 %vol. CH_4) y de un pre-reformado adiabático (45 %vol. CH_4 , 7,3 %vol. H_2 , 10 %vol. CO_2 y 37,7 %vol. N_2) se ha ajustado satisfactoriamente utilizando los parámetros cinéticos calculados con anterioridad para las reacciones con cada uno de los gases reductores.
- Se realizó un balance energético simplificado para estudiar el acoplamiento entre la reacción de reducción del CuO y la calcinación del CaCO_3 . Los resultados han indicado que los materiales presentan una cinética de reacción adecuada para mantener la etapa

de reducción/calcinación y que por lo tanto, los frentes de reacción avanzarían a la vez en el lecho evitando la generación de puntos calientes.

- En el caso del material mixto, se estudió la cinética de las reacciones de reducción y oxidación y el SCM con control de reacción química también fue capaz de predecir los resultados experimentales obtenidos en la TGA, obteniéndose en ambos casos una cinética rápida afirmando que la presencia de CaO y/o CaCO₃ así como de mayenita no resulta ser un obstáculo en la reactividad de los materiales.

Experimentación en Reactor de Lecho Fijo

- La viabilidad del proceso Ca-Cu se ha demostrado para la mezcla compuesta por 3 materiales (material Cu, sorbente y catalizador) y material mixto-catalizador en un reactor de lecho fijo de 18 mm de diámetro interno provisto de 15 termopares a lo largo de la longitud del reactor, diseñado para operar bajo condiciones quasi-adiabáticas. Se analizó la transmisión de calor en el reactor operando en N₂ y se determinó un coeficiente de transmisión global en torno a 9,5 W/m²K, así como los perfiles de temperatura radiales y longitudinales en el reactor con el lecho de material en su interior.
- Tras evaluar las condiciones óptimas de operación en la etapa de producción de H₂ vía SER (etapa A) del proceso Ca-Cu, estas fueron velocidad espacial de CH₄ (1,8 – 4 kg CH₄/h kg cat), presión de operación (1 – 10 bar) y ratio másico Z (4 – 15), sobre la composición de gas producto para materiales frescos se determinó que empleando un ratio másico Z de 5, un ratio molar S/C de 3,2 a 650 °C el sistema era capaz de alcanzar el equilibrio tanto en SER como en SMR hasta 10 bares de presión total empleando una velocidad de 2,5 kg CH₄/h kg cat (o 13,5 kg CH₄/h kg Ni). No se encontró un efecto importante de la presión total de operación (de 1 a 10 bar) sobre el rendimiento de producción de H₂, y/o el rendimiento de los materiales. Los límites operacionales encontrados para los materiales frescos fueron confirmados empleando un catalizador envejecido sometido previamente a 200 ciclos de oxidación-reducción en TGA.
- Durante la etapa A, se han obtenido resultados prometedores para la mezcla formada por los 3 materiales y material mixto-catalizador. Se ha comprobado que la presencia de Cu en el reactor es inerte durante la etapa de producción de H₂, y un lecho conteniendo 43,3% en peso de CuO, 25,6 % en peso de CaO y 1,7 % en peso de Ni en el caso de los

3 materiales, o 49,4% en peso de CuO, 20,5% en peso de CaO y 1,3% en peso de Ni en el caso de la mezcla material mixto-catalizador, fueron capaces de convertir hasta 2,4 kg CH₄/ h kg cat, a 675 °C empleando un ratio S/C de 3,2, produciendo una corriente de gas con en torno al 93,5 % vol. de volumen. H₂ a 10 bares de presión. El rendimiento de H₂ obtenido durante la etapa SER fue de 2,9 mol H₂/mol CH₄ alimentado. Además, las reacciones de reformado y carbonatación tuvieron lugar en un frente de reacción estrecho ya que a medida que el CO₂ se fue generando, éste reaccionó con el CaO presente en el lecho y como resultado se registró un aumento de temperatura en cada uno de los termopares inmersos en el lecho. El mayor incremento tuvo lugar en la parte central del lecho y se correspondió con en torno a los 720 °C. En dicho perfil se puede observar que a medida que el lecho fue reaccionando de manera progresiva, y la capacidad de captura de CO₂ por parte del CaO fue disminuyendo, la parte inicial del lecho se enfriando como consecuencia de la reacción SMR.

- El material de Cu sobre Al₂O₃ y el material mixto seleccionados para la operación del proceso han presentado una cinética de oxidación rápida durante la etapa B del proceso, convirtiéndose totalmente empleando una corriente con un contenido del 5% vol. de O₂ a 10 bar en un frente de oxidación bien diferenciado. En el caso de la experimentación realizada con 3 materiales, se registró una fuga de CO₂ de en torno al 2,5%vol. durante el transcurso de la reacción de oxidación, ligeramente superior al valor predicho por el equilibrio de calcinación, la que se asoció con deposición de carbono al final de la etapa SER una vez el sorbente se encontraba saturado. La temperatura máxima registrada en el lecho se situó alrededor de los 760 °C y tuvo lugar en la parte central del lecho.
- Además, tanto el material el material basado en Cu como el material mixto presentaron una cinética de reducción rápida durante la etapa C del proceso, convirtiéndose por completo empleando un gas combustible con la composición típica de una etapa SMR a alta temperatura. Se han seleccionado unas condiciones adecuadas para la operación de la etapa C del proceso Ca/Cu que permitirían operar sin aporte de energía externo y regulando la temperatura máxima en el lecho por debajo de 900 °C, produciéndose las reacciones en frentes de reacción que avanzan simultáneamente. Los resultados experimentales han demostrado que una relación molar Cu/Ca de 2 es suficiente para permitir eficiencias de calcinación en torno al 85% en el momento del breakthrough del H₂ y el CO, obteniéndose valores por encima del 95% en el momento del breakthrough del CH₄. Además se ha demostrado que tanto el frente de reducción como el de calcinación avanzan de forma simultánea a lo largo del lecho alcanzándose la parte final del lecho tras 5 min de reacción. La concentración de CO₂ aumentó rápidamente desde

el momento que se introdujo la corriente de gas reductor en el sistema y alcanzó la máxima concentración cuando el frente de reacción llegó a la parte central del lecho. La temperatura máxima del lecho durante la etapa de reducción/calcinación se registró de nuevo en la parte central del lecho y se correspondió con un valor alrededor de los 850 °C, que no presentaría problemas para los materiales.

- Tanto las curvas de composición de gases como los perfiles de temperatura obtenidos en los experimentos realizados con los 3 materiales y con la mezcla material mixto-catalizador han sido altamente reproducibles tras los ciclos consecutivos realizados. Cabe mencionar que únicamente se registró una leve disminución del período de pre-breakthrough durante la etapa SER asociado con la disminución de la capacidad de captura de CO₂ del sorbente que es típica durante el transcurso de los primeros ciclos de operación hasta que ésta es estabilizada.
- Desde el punto de vista del análisis químico de los sólidos en conjunto, estos mostraron una elevada estabilidad con los ciclos Ca-Cu, ya que no se observó la formación de especies intermedias entre el Cu y el CaO, o entre el Ni y alguno de los compuestos anteriores.
- Para el sistema compuesto por 3 materiales se evaluó además la posibilidad de incorporar una etapa adicional de pre-reformado (C') al sistema cuya composición de gas producto serviría como alimentación de la etapa C y también como etapa de enfriamiento. Los resultados obtenidos mostraron las condiciones típicas de un equilibrio SMR a alta temperatura ya que la operación de esta etapa a 800 °C hizo que no tuviera lugar la reacción WGS y se obtuvieran concentraciones de CO superiores a las de un reformado convencional.
- Las condiciones de operación utilizadas en la experimentación durante el desarrollo de las distintas etapas del proceso, resultarían representativas para el escalado del proceso Ca-Cu en términos de presión, temperatura, velocidades espaciales de gas y composición de gases.
- Por último, mencionar que los resultados experimentales que se presentan en este trabajo han sido útiles para validar el modelo pseudo-homogéneo de reacción desarrollado en el INCAR-CSIC que ha sido utilizado para predecir de forma teórica la evolución de los perfiles de concentración de gases y de temperatura en el interior del reactor.

CAPÍTULO 8:

Conclusions

From the research work carried out during the development of this Doctoral Thesis, it can be concluded that hydrogen production technology using Ca-Cu reforming cycles with in situ CO₂ capture has great potential for implementation. In this sense, the work presented in this report has allowed the progress in the investigation of the Ca-Cu process with inherent CO₂ capture that, although it is currently in a preliminary state of development, the experimental work carried out in a reactor at laboratory scale has confirmed the capacity of the process from the point of view of the future development of more efficient and cleaner H₂ production systems for larger scale operation through the use of oxygen transporters and calcium based sorbents.

The specific conclusions differentiated in areas similar to those presented in the Chapters that have been included in this Doctoral Thesis are detailed below:

Selection of materials

- Highly stable copper materials have been successfully developed, supported on Al₂O₃ and MgAl₂O₄ with a suitable Cu content for the process (about 65% by weight), synthesized by co-precipitation and mechanical mixing. Since the co-precipitation technique would be simpler for the scaling up, it was decided to operate the process with materials prepared using this synthesis route. Thus, the materials prepared by co-precipitation in powder form were subsequently pelletized and their chemical stability was analyzed in 150 oxidation-reduction cycles at 850 °C and 100 oxidation-reduction cycles at 900 °C, obtaining maximum losses of 5% in the values of oxygen transport capacity between the first and last reaction cycles. These materials also have an adequate oxygen transport capacity from the point of view of the Ca-Cu process (between 0.15 – 0.16 mg O/mg of material) and adequate mechanical properties.
- However, it has been proven that the route of co-preparation and subsequent calcination at 870 °C for 2 hours is not an adequate route for preparing copper materials supported on ZrO₂ as these materials showed a progressive loss in oxygen transport capacity from the beginning of the oxidation-reduction cycles. This drastic loss in the chemical stability of these materials has been associated with the formation of the monoclinic ZrO₂ structure during the synthesis process. Therefore, the materials synthesized on ZrO₂ with the copper content required by the Ca-Cu process are not suitable, and another synthesis procedure would have to be used to obtain stable materials on this compound.

- The routes of spray-drying and deposition-precipitation did not provide the best chemical characteristics to copper materials, as materials with Cu contents of about 65 %wt. of Cu prepared by these methods showed signs of agglomeration after oxidation-reduction cycles in TGA as well as a greater loss of chemical stability with the cycles than materials synthesized by co-precipitation or mechanical mixing.
- For the mixed material ($\text{CuO}/\text{CaO}/\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) studied in this work, it showed a stable chemical behaviour over 50 cycles of carbonation (650 °C) / oxidation (875 °C) / calcination (875 °C) / reduction (875 °C) tested in TGA, and the experimental values obtained for long-term CO_2 and OTC capture capacity were determined as 0.16 mg CO_2 /mg calcined and reduced sample and 0.1 mg O_2 /mg calcined and reduced sample, respectively. It should be noted that throughout the cycles carried out, no intermediate species were formed between Cu and Ca.

Reaction kinetics: Oxidation-Reduction

- The intrinsic kinetic parameters governing the oxidation and reduction reactions of the Cu materials with 65% Cu (over Al_2O_3 and MgAl_2O_4) in powder and pellet form, were determined using a shrinking core model (SCM) with kinetic control using plate-like geometry for the particles and cylindrical geometry in the case of pellets. In this sense, photographs taken of the cross-section of the pellet during the course of the oxidation and reduction reactions suggested that the SCM could be applied to evaluate the reduction and oxidation reactions of these materials.
- The reduction reaction of the copper materials with H_2 , CO and CH_4 was evaluated in TGA under the conditions of interest for the reduction/calcination stage of the Ca/Cu process for both particles and pellets. Thus, the reduction reaction of the materials with CH_4 was found to be more temperature-dependent than with the rest of the reducing gases, and therefore the highest activation energy values for the reduction reaction of the materials with this gas were obtained. The effect of the internal gas diffusion on the kinetics of the reduction reaction with the different gases was evaluated for the pellets. It was demonstrated that for the pellet supported on Al_2O_3 , the reduction reaction was kinetically controlled in the temperature range studied (700 °C - 850 °C) independently of the reducing gas used. On the other hand, for the material supported on MgAl_2O_4 , the internal resistance to diffusion began to be important for the reduction reactions with CO and CH_4 , which was associated with a lower porosity value in these materials with respect to the materials on Al_2O_3 .

- The oxidation reaction of copper materials was studied under atmospheric and pressure conditions, since stage B of the process has been operated experimentally at 10 bar of pressure. Both the oxidation reaction of materials in powder and pellet form showed a low temperature dependence in the temperature range evaluated (700 °C - 870 °C). The straight slope of the oxidation curves of the particles obtained for different oxygen partial pressures suggested that the conversion evolution was kinetically controlled. For pellet materials, the effect of internal diffusion on the oxidation reaction was evaluated and it was not significant for any of the materials tested. In addition, it was found that the material used as support (Al_2O_3 or MgAl_2O_4) have not a significant influence on the reactivity of the materials. The SCM was able to successfully predict the evolution of the oxidation reaction of the particles and pellets. On the other hand, it was observed that the pressure was not an significant effect on the oxidation kinetics of Cu materials, being possible to use the parameters obtained at atmospheric pressure to study the oxidation reaction under pressure conditions.
- The evolution of the reduction conversion of the pellet supported on Al_2O_3 using a stream with the typical composition of a cooling/reforming stage (70.4 vol. % H_2 , 26.4 vol. % CO and 1.3 vol. % CH_4) and of an adiabatic preforming stage (45 vol. % CH_4 , 7.3 vol. % H_2 , 10 vol. % CO_2 and 37.7 vol. % N_2) has been sucessfully predicted using the kinetic parameters previously calculated for the reactions with the different reducing agents individually.
- A simplified energy balance was carried out to study the coupling between the CuO reduction reaction and the calcination of CaCO_3 . The results have indicated that the materials have adequate reaction kinetics to maintain the reduction/calculation stage and that therefore, the reaction fronts would advance at the same time in the bed avoiding the generation of hot spots.
- In the case of the mixed material, the kinetics of the reduction and oxidation reactions were studied and the SCM with chemical reaction control was also able to predict the experimental results obtained in the TGA, obtaining in both cases a fast kinetics affirming that the presence of CaO and/or CaCO_3 as well as mayenite is not an obstacle in the reactivity of the materials.

Fixed bed reactor tests

- The feasibility of the Ca-Cu process has been demonstrated for the mixture of 3 materials (Cu material, sorbent material and catalyst) and mixed material-catalyst in a fixed bed reactor with 18 mm internal diameter and 15 thermocouples along the length of it, designed to operate under quasi-adiabatic conditions. The heat transmission in the reactor was analysed operating with N₂ and the overall transmission coefficient was determined as 9.5 W/m²K. The radial and longitudinal temperature profiles in the reactor were also observed.
- The operating conditions, these were CH₄ space velocity (1.8 - 4 kg CH₄/h kg cat), operating pressure (1 - 10 bar) and mass ratio Z (4 - 15), during the H₂ production stage via SER (stage A) of the Ca-Cu process were evaluated on the product gas composition. For fresh materials, it was determined that using a ratio Z of 5, a S/C of 3.2 at 650 °C the system was able to achieve equilibrium in both SER and SMR up to 10 bar using and up to 2.5 kg CH₄/h kg cat (or 13.5 kg CH₄/h kg Ni). No significant effect of total operating pressure (1 to 10 bar) on H₂ yield and/or materials was found. The operational limits found for fresh materials were confirmed with an aged catalyst (200 oxidation-reduction cycles in TGA).
- During the stage A, promising results have been obtained for the mixture of the 3 materials and the mixed material-catalyst. The presence of Cu in the reactor has been shown to be inert during the production of H₂ (with a bed containing 43.3%wt. of CuO, 25.6%wt. of CaO and 1.7 %wt of Ni for the 3 materials, or 49.4%wt. of CuO, 20.5%wt. of CaO and 1.3%wt. of Ni in the case of the mixed material-catalyst mixture) and the solid beds were able to convert up to 2.4 kg CH₄/ h kg cat, at 675 °C using an S/C ratio of 3.2, producing a gas stream with about 93.5 vol. % of H₂ at 10 bar. The H₂ yield obtained during the SER stage was 2.9 mol H₂/mol CH₄ fed. In addition, the reforming and carbonation reactions took place in a narrow reaction front because as the CO₂ was generated, it reacted with the CaO present in the bed and as a result there was an increase in temperature in each one of the thermocouples immersed in the bed. The largest increase took place in the central part of the bed and corresponded to around 720 °C. In this temperature profile it can be seen that as the solid bed was progressively reacting, and the CO₂ capture capacity of the CaO was decreasing, the initial part of the bed was cooling as a result of the SMR reaction.

- The Cu/Al₂O₃ material and the mixed material respectively selected for the operation of the process have presented a rapid oxidation kinetics during the stage B of the process, becoming totally converted in a well differentiated reaction front using a stream with a 5 vol. % of O₂ at 10 bar. In the case of the test with the 3 materials, a CO₂ leakage of around 2.5% vol was measured during the course of the oxidation reaction. This CO₂ leakage was slightly higher than the predicted by the calcination equilibrium, which was associated with carbon deposition on the solid at the end of the SER stage once the sorbent was saturated. The maximum temperature recorded during this step was around 760 °C and took place in the central part of the bed.
- In addition, both the CuO-based and the mixed materials showed fast reduction kinetics during the stage C of the process, being completely converted using a fuel gas with the typical composition of a high temperature SMR stage. Suitable conditions have been selected for the operation of stage C of the Ca/Cu process that would allow operation without external energy supply and regulating the maximum temperature in the bed below 900 °C, producing the reactions in narrow reaction fronts that advance simultaneously. The experimental results have shown that a Cu/Ca molar ratio of 2 is sufficient to allow calcination efficiencies of around 85% (molar basis) at the time of H₂ and CO breakthrough, and values above 95% (molar basis) at the time of CH₄ breakthrough. In addition, it has been demonstrated that both the reduction and the calcination reaction fronts advance simultaneously along the bed, reaching the end of the bed after 5 min of reaction. The CO₂ concentration increased rapidly from the moment that the reducing gas stream was introduced into the system and reached its highest concentration when the reaction front reached the central part of the bed. The maximum temperature of the bed during the reduction/calculation stage was again recorded in the central part of the bed and corresponded to a value around 850°C, which would not present problems for the materials.
- Both the gas composition curves and the temperature profiles obtained in the experiments carried out with the 3 materials and with the mixed material and the catalyst were highly reproducible after the consecutive cycles carried out. It is worth mentioning that there was only a slight decrease in the pre-breakthrough period during the SER stage associated with the decrease in the CO₂ capture capacity of the sorbent that is typical trend observed during the course of the first cycles of operation of a sorbent until and the sorption capacity is stabilized.

- From the point of view of the chemical analysis of the solids as a whole, they showed a high stability with the Ca-Cu cycles, since the formation of intermediate species between Cu and CaO, or between Ni and any of the previous compounds, was not observed.
- For the system composed of the 3 materials, the possibility of incorporating an additional pre-reformed stage (C') to the system was also evaluated. The composition of the step C' would serve as a feed for the stage C and also as a cooling stage for the beginning of a new cycle. The results obtained showed the typical conditions of a high temperature SMR equilibrium since the operation of this stage at 800 °C did not cause the WGS reaction to take place and the CO concentrations were higher than those found in a conventional reforming step.
- The operating conditions used in the tests during the development of the different stages of the process would be representative for the scaling of the Ca-Cu process in terms of pressure, temperature, spatial gas velocities and gas compositions.
- Finally, the experimental results presented in this paper have been useful to validate the pseudo-homogeneous reaction model developed at INCAR-CSIC, which has been used to theoretically predict the evolution of the gas concentration and temperature profiles inside the reactor.

Notación empleada

Acrónimos

ATR	reformado autotérmico (acrónimo en inglés)
CAC	captura, transporte y almacenamiento de CO ₂
CLC	chemical looping combustion (acrónimo en inglés)
CLOU	chemical looping with oxygen uncoupling (acrónimo en inglés)
COP	co-precipitación
COP21	Conferencia de las Partes de la Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (acrónimo en inglés)
DP	deposición-precipitación
GEI	gases de efecto invernadero
HPMSB	balanza de suspensión magnética que opera a alta presión (acrónimo en inglés)
HT-WGS	reactor de alta temperatura para la reacción WGS (acrónimo en inglés)
ICP-EOS	espectroscopía de emisión atómica por acoplamiento inductivo de plasma
IEA	Agencia Internacional de la Energía ((acrónimo en inglés)
IPCC	Grupo Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático (acrónimo en inglés)
LT-WGS	reactor de baja temperatura para la reacción WGS (acrónimo en inglés)
MM	mezcla mecánica
POX	oxidación parcial (acrónimo en inglés)
PSA	unidad de adsorción para purificación de H ₂ (acrónimo en inglés)
SCM	modelo de núcleo decreciente (acrónimo en inglés)
SD	secado por aspersión o “spray-drying” (acrónimo en inglés)
SEM-EDX	microscopía electrónica de barrido (acrónimo en inglés)
SER	reformado mejorado de metano (acrónimo en inglés)
SMR	reformado de metano con vapor (acrónimo en inglés)
TGA	analizador termogravimétrico (acrónimo en inglés)
TPR	temperatura de reducción programada (acrónimo en inglés)
WGS	reacción de desplazamiento de agua (acrónimo en inglés)
XRD	difracción de rayos X (acrónimo en inglés)

Abreviaturas

A_{rod}	área de la rodaja de lecho comprendida entre dos termopares (m ²)
b_i	coeficiente estequiométrico de la reacción para el gas i
$C_{\text{CO}_2, \text{g}}$	presión parcial de CO ₂ en el gas (atm)
$C_{\text{CO}_2, \text{g}}$	presión parcial de CO ₂ en el equilibrio (atm)
C_{gi}	concentración del componente i en el gas (kmol/m ³)
C_i	concentración del componente i en el reactor (kmol/m ³)
$C_{i, \text{in}}$	concentración del componente i en la alimentación (kmol/m ³)
$C_{i,0}$	concentración inicial del componente i (kmol/m ³)
$\text{CO}_{2\text{uptake}}$	capacidad de captura de CO ₂ del material mixto (mg CO ₂ /mg muestra reducida y calcinada)

C_{pg}	capacidad calorífica específica del gas (kJ/kg K)
C_{ps}	capacidad calorífica específica del sólido (kJ/kg K)
D_{eff}	coeficiente de dispersión axial (m^2/h)
D_e	difusividad del gas a través de la capa de material reaccionado (m^2/s)
D_i	difusividad de la masa global de gas (m^2/s)
D_{Kn}	difusividad Knudsen (m^2/s)
D_{pore}	difusividad másica dentro del mesoporo (m^2/s)
d_{pore}	diámetro de poro (m)
d_p	diámetro de partícula (m)
d	factor exponencial aparente utilizado en el término de presión en la expresión para el cálculo de la conversión de oxidación del material de Cu (adimensional)
D_r	diámetro interno del reactor (m)
E_a	energía de activación (kJ/mol)
h_m	coeficiente de transferencia de masa de la película de gas (m/s)
HCS	resistencia al corte horizontal (N)
H_{ri}	entalpía de reacción (kJ/kmol)
U	coeficiente global de transmisión de calor (kJ/h m^2 K)
k	constante de desactivación del material sorbente
k_0	factor pre-exponencial ($mol^{1-n} m^{3n-2} s^{-1}$)
$k_{0,P}$	factor pre-exponencial a presión ($mol^{1-n} m^{3n-2} bar^d s^{-1}$)
k_{si}	constante de velocidad de la reacción asociada a la especie de gas i ($mol^{1-n} m^{3n-2} s^{-1}$)
k_{carb}	constante de velocidad de la reacción de carbonatación (h^{-1})
L	radio de la partícula o del pellet (m)
m_{ox}	masa de material completamente oxidado (mg)
m_{red}	masa de material completamente reducido (mg)
$m(t)$	masa de material en un determinado instante de tiempo (mg)
$m_{carb, ox}$	masa de material completamente carbonatado y oxidado (mg)
$m_{carb, red}$	masa de material completamente carbonatado y reducido (mg)
$m_{calc, red}$	masa de material completamente calcinado y reducido (mg)
M_i	peso molecular del gas i (kg/kmol)
n	orden de reacción (adimensional)
N	número de ciclos (adimensional)
N_A	número de moles de la especie de gas A (mol)
OTC	capacidad de transporte de oxígeno, siglas en inglés (mg O_2 /mg material)
P	presión total (bar)
P_i	presión parcial del componente i (bar)
P_{in}	presión a la entrada del reactor (bar)
q	factor exponencial utilizado en el término de presión en la expresión de carbonatación del sorbente (adimensional)
Q	calor (W)

r_c	radio del núcleo del pellet (m)
r_i	velocidad de formación/consumo del componente i (kmol/kg h)
R	constante de los gases ideales (kJ/kmol K)
S_{BET}	área específica (m ² /g)
S_{ext}	área (m ²)
S/C	ratio molar vapor/metano (adimensional)
t	tiempo (h)
T	temperatura (° C)
T_w	temperatura en la pared del reactor (° C)
T_{gin}	temperatura del gas de alimentación (° C)
T_{s0}	temperatura inicial de los sólidos en el reactor (° C)
T_1	temperatura en el estado inicial 1 (° C)
T_2	temperatura en el estado final 2 (° C)
u_g	velocidad superficial del gas (m/s)
u_i	volumen de difusión para el componente i (m ³ /mol)
$X_{calc/red}$	conversión de calcinación/reducción del material mixto Ca-Cu (adimensional)
X_{carb}	conversión de carbonatación del CaO (adimensional)
$X_{calc/red}$	conversión de calcinación/reducción del material mixto Ca-Cu (adimensional)
X_{max}	maximum fractional carbonation conversion of CaO, dimensionless
X_N	conversión de carbonatación en el ciclo N (adimensional)
X_{ox}	conversión de oxidación del Cu (adimensional)
X_{red}	conversión de reducción del CuO (adimensional)
X_r	conversión de carbonatación del CaO en un número infinito de ciclos (adimensional)
X_{sorb}	capacidad de captura de CO ₂ del sorbente (adimensional)
X_{calc}	conversión de calcinación del sorbente (adimensional)
z	cordenada axial en el lecho (m)
Z	ratio másico sorbente/catalizador (adimensional)

Símbolos

ρ	densidad aparente (kg/m ³)
ρ_b	densidad molar de CuO en la partícula (mol CuO/m ³)
τ_i	tiempo requerido para alcanzar conversión completa a partir del gas i (s)
ε	porosidad (adimensional)
τ	tortuosidad (adimensional)
v_{CO_2}	fracción molar en fase gaseosa del CO ₂ (adimensional)
$v_{CO_2,eq}$	fracción molar en fase gaseosa del CO ₂ en el equilibrio (adimensional)
η	factor de efectividad (adimensional)

Bibliografía

- [1] IPCC, 2014. Contribution of working groups I, II and III to the fifth assesment report of the intergovernmental panel on climate change. IPCC, Ginebra, Suiza.
- [2] IEA, 2016. World Energy Outlook. IEA, Paris, France.
- [3] IEA, 2017. CO2 emissions from fuel combustion Highlights 2017, IEA, Paris, France.
- [4] IEA, 2013. World Energy Outlook. IEA, Paris, France.
- [5] R.S. Ángeles Cámara MIM, Jiménez, J. Impacto del desarrollo de tecnologías de captura, transporte y almacenamiento de CO2 en el sector eléctrico. Revista de Economía Aplicada N° 72, 2016, vol. XXIV, 57 - 85.
- [6] IPCC, 2005. Special report on carbon dioxide capture and storage, IPCC, New York, USA.
- [7] IEA, 2015. Technology Roadmap. Hydrogen and fuel cells. IEA, Paris, France.
- [8] Walters MS, Lin Y-J, Sachde DJ, Edgar TF, Rochelle GT. Control Relevant Model of Amine Scrubbing for CO2 Capture from Power Plants. Industrial & Engineering Chemistry Research 2016;55(6):1690-700.
- [9] Adánez J, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Abad A, Palacios JM. Selection of Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion. Energy & Fuels 2004;18(2):371-7.
- [10] IEA, 2016b. 20 years of Carbon Capture and Storage. Accelerating future deployment. IEA, Paris, France.
- [11] Boot-Handford ME, Abanades JC, Anthony EJ, Blunt MJ, Brandani S, Mac Dowell N, et al. Carbon capture and storage update. Energy & Environmental Science 2014;7(1):130-89.
- [12] Bachu S. Review of CO2 storage efficiency in deep saline aquifers. International Journal of Greenhouse Gas Control 2015;40:188-202.
- [13] IEA, 2014. Hydrogen supply/demand. North American Roadmap Workshop. IEA, Paris, France.
- [14] Balat M. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. International Journal of Hydrogen Energy 2008;33(15):4013-29.
- [15] Marbán G, Valdés-Solís T. Towards the hydrogen economy? International Journal of Hydrogen Energy 2007;32(12):1625-37.
- [16] IEA, 2013b. Hydrogen Roadmap Europe Workshop, IEA, Paris, France.
- [17] IEA, 2006. Hydrogen Production and Storage. R&D Priority Gaps. IEA, Paris, France.
- [18] J. Ruether MR, E. Grol : "Life-Cycle Analysis of Greenhouse Gas Emissions for Hydrogen Fuel Production in the United States from LNG and Coal". DOE/NETL-2006/1227. National Energy Technology Laboratory. 2005.
- [19] Damen K, Troost Mv, Faaij A, Turkenburg W. A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO2 capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies. Progress in Energy and Combustion Science 2006;32(2):215-46.
- [20] Kumar A, Edgar TF, Baldea M. Multi-resolution model of an industrial hydrogen plant for plantwide operational optimization with non-uniform steam-methane reformer temperature field. Computers & Chemical Engineering 2017;107:271-83.
- [21] Abanades JC, Murillo R, Fernandez JR, Grasa G, Martínez I. New CO2 Capture Process for Hydrogen Production Combining Ca and Cu Chemical Loops. Environmental Science & Technology 2010;44(17):6901-4.
- [22] Harrison DP. Sorption-Enhanced Hydrogen Production: A Review. Industrial & Engineering Chemistry Research 2008;47(17):6486-501.
- [23] Balasubramanian B, Lopez Ortiz A, Kaytakoglu S, Harrison DP. Hydrogen from methane in a single-step process. Chemical Engineering Science 1999;54(15):3543-52.
- [24] Rostrup-Nielsen JR, Sehested J, Nørskov JK. Hydrogen and synthesis gas by steam-and CO2 reforming. Advances in Catalysis. Academic Press; 2002, p. 65-139.
- [25] Fernández JR, Abanades JC, Murillo R, Grasa G. Conceptual design of a hydrogen production process from natural gas with CO2 capture using a Ca-Cu chemical loop. International Journal of Greenhouse Gas Control 2012;6:126-41.

- [26] Baker EH. The calcium oxide-carbon dioxide system in the pressure range 1-300 atmospheres. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 1962(0):464-70.
- [27] Barker R. The reversibility of the reaction $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology* 1973;23(10):733-42.
- [28] Alvarez D, Abanades JC. Pore-Size and Shape Effects on the Recarbonation Performance of Calcium Oxide Submitted to Repeated Calcination/Recarbonation Cycles. *Energy & Fuels* 2005;19(1):270-8.
- [29] Grasa GS, Abanades JC. CO₂ Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2006;45(26):8846-51.
- [30] Sun P, Lim J, Grace J. Cyclic CO₂ capture by limestone-derived sorbent during prolonged calcination/carbonation cycling. 2008.
- [31] González B, Grasa GS, Alonso M, Abanades JC. Modeling of the Deactivation of CaO in a Carbonate Loop at High Temperatures of Calcination. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2008;47(23):9256-62.
- [32] Arias B, Grasa GS, Abanades JC. Effect of sorbent hydration on the average activity of CaO in a Ca-looping system. *Chemical Engineering Journal* 2010;163(3):324-30.
- [33] Manovic V, Lu D, Anthony EJ. Steam hydration of sorbents from a dual fluidized bed CO₂ looping cycle reactor. *Fuel* 2008;87(15):3344-52.
- [34] Arias B, Grasa GS, Alonso M, Abanades JC. Post-combustion calcium looping process with a highly stable sorbent activity by recarbonation. *Energy & Environmental Science* 2012;5(6):7353-9.
- [35] Grasa G, Martínez I, Diego ME, Abanades JC. Determination of CaO Carbonation Kinetics under Recarbonation Conditions. *Energy & Fuels* 2014;28(6):4033-42.
- [36] Kierzkowska AM, Pacciani R, Müller CR. CaO-Based CO₂ Sorbents: From Fundamentals to the Development of New, Highly Effective Materials. *ChemSusChem* 2013;6(7):1130-48.
- [37] López JM, Navarro MV, Murillo R, Grasa GS. Development of Synthetic Ca-based CO₂ Sorbents for Sorption Enhanced Reforming Coupled to Ca/Cu Chemical Loop. *Energy Procedia* 2017;114:230-41.
- [38] Luo C, Zheng Y, Zheng C, Yin J, Qin C, Feng B. Manufacture of calcium-based sorbents for high temperature cyclic CO₂ capture via a sol-gel process. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2013;12:193-9.
- [39] Manovic V, Anthony EJ. Long-Term Behavior of CaO-Based Pellets Supported by Calcium Aluminate Cements in a Long Series of CO₂ Capture Cycles. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009;48(19):8906-12.
- [40] Aloisi I, Di Giuliano A, Di Carlo A, Foscolo PU, Courson C, Gallucci K. Sorption enhanced catalytic Steam Methane Reforming: Experimental data and simulations describing the behaviour of bi-functional particles. *Chemical Engineering Journal* 2017;314:570-82.
- [41] García-Lario AL, Aznar M, Grasa GS, Murillo R. Evaluation of process variables on the performance of Sorption Enhanced Methane Reforming. *Journal of Power Sources* 2015;285:90-9.
- [42] Li Z-s, Cai N-s, Yang J-b. Continuous Production of Hydrogen from Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming in Two Parallel Fixed-Bed Reactors Operated in a Cyclic Manner. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2006;45(26):8788-93.
- [43] Martínez I, Romano MC, Chiesa P, Grasa G, Murillo R. Hydrogen production through sorption enhanced steam reforming of natural gas: Thermodynamic plant assessment. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013;38(35):15180-99.
- [44] Boon J, Cobden PD, van Dijk HAJ, van Sint Annaland M. High-temperature pressure swing adsorption cycle design for sorption-enhanced water-gas shift. *Chemical Engineering Science* 2015;122:219-31.
- [45] Fernández JR, Abanades JC. CO₂ capture from the calcination of CaCO₃ using iron oxide as heat carrier. *Journal of Cleaner Production* 2016;112:1211-7.

- [46] Junk M, Reitz M, Ströhle J, Epple B. Thermodynamic Evaluation and Cold Flow Model Testing of an Indirectly Heated Carbonate Looping Process. *Chemical Engineering & Technology* 2013;36(9):1479-87.
- [47] Meyer J, Mastin J, Bjørneboe T-K, Ryberg T, Eldrup N. Techno-economical study of the Zero Emission Gas power concept. *Energy Procedia* 2011;4:1949-56.
- [48] Rodríguez N, Alonso M, Grasa G, Abanades JC. Process for Capturing CO₂ Arising from the Calcination of the CaCO₃ Used in Cement Manufacture. *Environmental Science & Technology* 2008;42(18):6980-4.
- [49] Weimer T, Berger R, Hawthorne C, Abanades JC. Lime enhanced gasification of solid fuels: Examination of a process for simultaneous hydrogen production and CO₂ capture. *Fuel* 2008;87(8):1678-86.
- [50] Wolf J, Yan J. Parametric study of chemical looping combustion for tri-generation of hydrogen, heat, and electrical power with CO₂ capture. *International Journal of Energy Research* 2005;29(8):739-53.
- [51] Abanades JC, Murillo R. Method for recovering CO₂ by means of CaO and the exothermic reduction of a solid. *PCT/ES2010/0700585*; 2009.
- [52] Abanades JC, Anthony EJ, Wang J, Oakey JE. Fluidized Bed Combustion Systems Integrating CO₂ Capture with CaO. *Environmental Science & Technology* 2005;39(8):2861-6.
- [53] Fernandez JR, Abanades JC, Grasa G. Modeling of sorption enhanced steam methane reforming—Part II: Simulation within a novel Ca/Cu chemical loop process for hydrogen production. *Chemical Engineering Science* 2012;84:12-20.
- [54] Fernández JR, Abanades JC, Murillo R. Modeling of Cu oxidation in adiabatic fixed-bed reactor with N₂ recycling in a Ca/Cu chemical loop. *Chemical Engineering Journal* 2013;232:442-52.
- [55] Alarcón JM, Fernández JR. CaCO₃ calcination by the simultaneous reduction of CuO in a Ca/Cu chemical looping process. *Chemical Engineering Science* 2015;137:254-67.
- [56] Alarcón JM, Fernández JR, Abanades JC. Study of a Cu-CuO chemical loop for the calcination of CaCO₃ in a fixed bed reactor. *Chemical Engineering Journal* 2017;325:208-20.
- [57] Fernández JR, Abanades JC. Overview of the Ca–Cu looping process for hydrogen production and/or power generation. *Current Opinion in Chemical Engineering* 2017;17:1-8.
- [58] Fernandez JR, Abanades JC, Murillo R. Modeling of sorption enhanced steam methane reforming in an adiabatic fixed bed reactor. *Chemical Engineering Science* 2012;84:1-11.
- [59] Manovic V, Anthony EJ. Integration of Calcium and Chemical Looping Combustion using Composite CaO/CuO-Based Materials. *Environmental Science & Technology* 2011;45(24):10750-6.
- [60] Ridha FN, Lu D, Macchi A, Hughes RW. Combined calcium looping and chemical looping combustion cycles with CaO–CuO pellets in a fixed bed reactor. *Fuel* 2015;153:202-9.
- [61] Kierzkowska AM, Muller CR. Development of calcium-based, copper-functionalised CO₂ sorbents to integrate chemical looping combustion into calcium looping. *Energy & Environmental Science* 2012;5(3):6061-5.
- [62] Manovic V, Wu Y, He I, Anthony EJ. Core-in-Shell CaO/CuO-Based Composite for CO₂ Capture. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2011;50(22):12384-91.
- [63] Qin C, Yin J, Liu W, An H, Feng B. Behavior of CaO/CuO Based Composite in a Combined Calcium and Copper Chemical Looping Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2012;51(38):12274-81.
- [64] Qin C, Yin J, Luo C, An H, Liu W, Feng B. Enhancing the performance of CaO/CuO based composite for CO₂ capture in a combined Ca–Cu chemical looping process. *Chemical Engineering Journal* 2013;228:75-86.

- [65] Rahman RA, Mehrani P, Lu DY, Anthony EJ, Macchi A. Investigating the Use of CaO/CuO Sorbents for in Situ CO₂ Capture in a Biomass Gasifier. *Energy & Fuels* 2015;29(6):3808-19.
- [66] Erans M, Manovic V, Anthony EJ. Calcium looping sorbents for CO₂ capture. *Applied Energy* 2016;180:722-42.
- [67] de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J, Gayán P, Abad A, Corbella BM, et al. Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel* 2004;83(13):1749-57.
- [68] de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Celaya J, Palacios JM, Adánez J. Operation of a 10kWth chemical-looping combustor during 200h with a CuO–Al₂O₃ oxygen carrier. *Fuel* 2007;86(7):1036-45.
- [69] Gayán P, Forero CR, Abad A, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. Effect of Support on the Behavior of Cu-Based Oxygen Carriers during Long-Term CLC Operation at Temperatures above 1073 K. *Energy & Fuels* 2011;25(3):1316-26.
- [70] Roux S, Bensakhria A, Antonini G. Study and Improvement of the Regeneration of Metallic Oxides Used as Oxygen Carriers for a New Combustion Process. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 4. 2006.
- [71] Rubel A, Liu K, Neathery J, Taulbee D. Oxygen carriers for chemical looping combustion of solid fuels. *Fuel* 2009;88(5):876-84.
- [72] Tian H, Chaudhari K, Simonyi T, Poston J, Liu T, Sanders T, et al. Chemical-looping Combustion of Coal-derived Synthesis Gas Over Copper Oxide Oxygen Carriers. *Energy & Fuels* 2008;22(6):3744-55.
- [73] Song Q, Liu W, Bohn CD, Harper RN, Sivaniah E, Scott SA, et al. A high performance oxygen storage material for chemical looping processes with CO₂ capture. *Energy & Environmental Science* 2013;6(1):288-98.
- [74] Imtiaz Q, Kierzkowska AM, Müller CR. Coprecipitated, Copper-Based, Alumina-Stabilized Materials for Carbon Dioxide Capture by Chemical Looping Combustion. *ChemSusChem* 2012;5(8):1610-8.
- [75] Abad A, Adánez J, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P. Modeling of the chemical-looping combustion of methane using a Cu-based oxygen-carrier. *Combustion and Flame* 2010;157(3):602-15.
- [76] Arjmand M, Azad A-M, Leion H, Mattisson T, Lyngfelt A. Evaluation of CuAl₂O₄ as an Oxygen Carrier in Chemical-Looping Combustion. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2012;51(43):13924-34.
- [77] Imtiaz Q, Broda M, Müller CR. Structure–property relationship of co-precipitated Cu-rich, Al₂O₃- or MgAl₂O₄-stabilized oxygen carriers for chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU). *Applied Energy* 2014;119:557-65.
- [78] Adánez-Rubio I, Gayán P, García-Labiano F, de Diego LF, Adánez J, Abad A. Development of CuO-based oxygen-carrier materials suitable for Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU) process. *Energy Procedia* 2011;4:417-24.
- [79] Rydén M, Jing D, Källén M, Leion H, Lyngfelt A, Mattisson T. CuO-Based Oxygen-Carrier Particles for Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling – Experiments in Batch Reactor and in Continuous Operation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2014;53(15):6255-67.
- [80] Gayán P, Adánez-Rubio I, Abad A, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. Development of Cu-based oxygen carriers for Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU) process. *Fuel* 2012;96:226-38.
- [81] Zafar Q, Mattisson T, Gevert B. Redox Investigation of Some Oxides of Transition-State Metals Ni, Cu, Fe, and Mn Supported on SiO₂ and MgAl₂O₄. *Energy & Fuels* 2006;20(1):34-44.
- [82] Zafar Q, Mattisson T, Gevert B. Integrated Hydrogen and Power Production with CO₂ Capture Using Chemical-Looping Reforming Redox Reactivity of Particles of CuO, Mn₂O₃, NiO, and Fe₂O₃ Using SiO₂ as a Support. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2005;44(10):3485-96.

- [83] Fernández JR, Alarcón JM, Abanades JC. Investigation of a Fixed-Bed Reactor for the Calcination of CaCO_3 by the Simultaneous Reduction of CuO with a Fuel Gas. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2016;55(18):5128-32.
- [84] Lyngfelt A, Linderholm C. Chemical-Looping Combustion of Solid Fuels – Status and Recent Progress. *Energy Procedia* 2017;114:371-86.
- [85] Arjmand M, Azad A-M, Leion H, Lyngfelt A, Mattisson T. Prospects of Al_2O_3 and MgAl_2O_4 -Supported CuO Oxygen Carriers in Chemical-Looping Combustion (CLC) and Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU). *Energy & Fuels* 2011;25(11):5493-502.
- [86] Chuang SY, Dennis JS, Hayhurst AN, Scott SA. Development and performance of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Combustion and Flame* 2008;154(1–2):109-21.
- [87] García-Lario AL, Martínez I, Murillo R, Grasa G, Fernández JR, Abanades JC. Reduction Kinetics of a High Load Cu-based Pellet Suitable for Ca/Cu Chemical Loops. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013;52(4):1481-90.
- [88] Hu C-Y, Shih K, Leckie JO. Formation of copper aluminate spinel and cuprous aluminate delafossite to thermally stabilize simulated copper-laden sludge. *Journal of Hazardous Materials* 2010;181(1–3):399-404.
- [89] Imtiaz Q, Kierzkowska AM, Broda M, Müller CR. Synthesis of Cu-Rich, Al_2O_3 -Stabilized Oxygen Carriers Using a Coprecipitation Technique: Redox and Carbon Formation Characteristics. *Environmental Science & Technology* 2012;46(6):3561-6.
- [90] Imtiaz Q, Kierzkowska AM, Müller CR. Coprecipitated, Copper-Based, Alumina-Stabilized Materials for Carbon Dioxide Capture by Chemical Looping Combustion. *ChemSusChem* 2012;5(8):1610-8.
- [91] Arjmand M, Leion H, Mattisson T, Lyngfelt A. ZrO_2 -Supported CuO Oxygen Carriers for Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU). *Energy Procedia* 2013;37:550-9.
- [92] Hedayati A, Azad A-M, Rydén M, Leion H, Mattisson T. Evaluation of Novel Ceria-Supported Metal Oxides As Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2012;51(39):12796-806.
- [93] Imtiaz Q, Kurlov A, Rupp JLM, Müller CR. Highly Efficient Oxygen-Storage Material with Intrinsic Coke Resistance for Chemical Looping Combustion-Based CO_2 Capture. *ChemSusChem* 2015;8(12):2055-65.
- [94] Rydén M, Lyngfelt A, Mattisson T, Chen D, Holmen A, Bjørgum E. Novel oxygen-carrier materials for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming; $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskites and mixed-metal oxides of NiO , Fe_2O_3 and Mn_3O_4 . *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2008;2(1):21-36.
- [95] Fernández JR, Abanades JC. Optimized design and operation strategy of a CaCu chemical looping process for hydrogen production. *Chemical Engineering Science* 2017;166:144-60.
- [96] Martínez I, Romano MC, Fernández JR, Chiesa P, Murillo R, Abanades JC. Process design of a hydrogen production plant from natural gas with CO_2 capture based on a novel Ca/Cu chemical loop. *Applied Energy* 2014;114:192-208.
- [97] Fernandez JR, Abanades JC, Murillo R. Modeling of Cu oxidation in an adiabatic fixed-bed reactor with N_2 recycling. *Applied Energy* 2014;113(Supplement C):1945-51.
- [98] Martini M, Martínez I, Romano MC, Chiesa P, Gallucci F, van Sint Annaland M. Increasing the carbon capture efficiency of the Ca/Cu looping process for power production with advanced process schemes. *Chemical Engineering Journal* 2017;328:304-19.
- [99] Martini M, van den Berg A, Gallucci F, van Sint Annaland M. Investigation of the process operability windows for Ca-Cu looping for hydrogen production with CO_2 capture. *Chemical Engineering Journal* 2016;303:73-88.
- [100] Thomas DC, 2005. Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geological Formations-Results From the CO_2 Capture Project. Elsevier Ltd., Oxford, UK.

- [101] Martínez I, Murillo R, Grasa G, Fernández JR, Abanades JC. Design of a hydrogen production process for power generation based on a Ca-Cu chemical loop. *Energy Procedia* 2013;37:626-34.
- [102] Martínez I, Murillo R, Grasa G, Fernández JR, Abanades JC. Integrated combined cycle from natural gas with CO₂ capture using a Ca-Cu chemical loop. *AIChE Journal* 2013;59(8):2780-94.
- [103] Martínez I, Armaroli D, Gazzani M, Romano MC. Integration of the Ca-Cu Process in Ammonia Production Plants. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2017;56(9):2526-39.
- [104] Hu W, Donat F, Scott SA, Dennis JS. The interaction between CuO and Al₂O₃ and the reactivity of copper aluminates below 1000[space][degree]C and their implication on the use of the Cu-Al-O system for oxygen storage and production. *RSC Advances* 2016;6(114):113016-24.
- [105] Jacob K, B. Alcock C. Thermodynamics of CuAlO₂ and CuAl₂O₄ and Phase Equilibria in the System Copper(I) Oxide-Copper(II) Oxide-Aluminum Oxide. 2006.
- [106] Lyngfelt A, Linderholm C. Chemical-Looping Combustion of Solid Fuels – Status and Recent Progress. *Energy Procedia* 2017;114(Supplement C):371-86.
- [107] McCullough JD, Trueblood KN. The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO₂). *Acta Crystallographica* 1959;12(7):507-11.
- [108] Zhao Y, Tao K, Lin Wan H. Effect of zirconia phase on the reduction behaviour of highly dispersed zirconia-supported copper oxide. 2004.
- [109] Chevalier J, Gremillard L, Virkar AV, Clarke DR. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends. *Journal of the American Ceramic Society* 2009;92(9):1901-20.
- [110] Platt P, Frankel P, Gass M, Howells R, Preuss M. Finite element analysis of the tetragonal to monoclinic phase transformation during oxidation of zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials* 2014;454(1):290-7.
- [111] Liu Z, Amiridis MD, Chen Y. Characterization of CuO Supported on Tetragonal ZrO₂ Catalysts for N₂O Decomposition to N₂. *The Journal of Physical Chemistry B* 2005;109(3):1251-5.
- [112] Ma T-Y, Yuan Z-Y. Gold and CuO nanocatalysts supported on hierarchical structured Ce-doped titanias for low temperature CO oxidation. 2010.
- [113] Águila G, Gracia F, Cortés J, Araya P. Effect of copper species and the presence of reaction products on the activity of methane oxidation on supported CuO catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008;77(3-4):325-38.
- [114] Liu Y, Guo L, Zhao D, Li X, Gao Z, Ding T, et al. Enhanced activity of CuO/K₂CO₃/MgAl₂O₄ catalyst for lean NO_x storage and reduction at high temperatures. *RSC Advances* 2017;7(44):27405-14.
- [115] Yagi S, Kunii D. Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds. *Symposium (International) on Combustion* 1955;5(1):231-44.
- [116] Yao C-Z, Wang L-C, Liu Y-M, Wu G-S, Cao Y, Dai W-L, et al. Effect of preparation method on the hydrogen production from methanol steam reforming over binary Cu/ZrO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2006;297(2):151-8.
- [117] Kobayashi Y, Yasuda Y, Morita T. Recent advances in the synthesis of copper-based nanoparticles for metal-metal bonding processes. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 2016;1(4):413-30.
- [118] Ganesh I. A review on magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel: synthesis, processing and applications. *International Materials Reviews* 2013;58(2):63-112.
- [119] García-Lario AL, Aznar M, Martinez I, Grasa GS, Murillo R. Experimental study of the application of a NiO/NiAl₂O₄ catalyst and a CaO-based synthetic sorbent on the Sorption Enhanced Reforming process. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015;40(1):219-32.
- [120] Grasa G, Murillo R, Alonso M, Abanades JC. Application of the random pore model to the carbonation cyclic reaction. *AIChE Journal* 2009;55(5):1246-55.

- [121] Choong CKS, Zhong Z, Huang L, Wang Z, Ang TP, Borgna A, et al. Effect of calcium addition on catalytic ethanol steam reforming of Ni/Al₂O₃: I. Catalytic stability, electronic properties and coking mechanism. *Applied Catalysis A: General* 2011;407(1):145-54.
- [122] Cabello A, Gayán P, García-Labiano F, de Diego LF, Abad A, Izquierdo MT, et al. Relevance of the catalytic activity on the performance of a NiO/CaAl₂O₄ oxygen carrier in a CLC process. *Applied Catalysis B: Environmental* 2014;147:980-7.
- [123] Medrano JA, Hamers HP, Williams G, van Sint Annaland M, Gallucci F. NiO/CaAl₂O₄ as active oxygen carrier for low temperature chemical looping applications. *Applied Energy* 2015;158:86-96.
- [124] Kazi SS, Aranda A, di Felice L, Meyer J, Murillo R, Grasa G. Development of Cost Effective and High Performance Composite for CO₂ Capture in Ca-Cu Looping Process. *Energy Procedia* 2017;114:211-9.
- [125] Díez-Martín L, Grasa G, Murillo R, Scullard A, Williams G. Development of Suitable CuO-Based Materials Supported on Al₂O₃, MgAl₂O₄, and ZrO₂ for Ca/Cu H₂ Production Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2018;57(8):2890-904.
- [126] Li Z-s, Cai N-s, Huang Y-y. Effect of Preparation Temperature on Cyclic CO₂ Capture and Multiple Carbonation–Calcination Cycles for a New Ca-Based CO₂ Sorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2006;45(6):1911-7.
- [127] Stendardo S, Andersen LK, Herce C. Self-activation and effect of regeneration conditions in CO₂–carbonate looping with CaO–Ca₁₂Al₁₄O₃₃ sorbent. *Chemical Engineering Journal* 2013;220:383-94.
- [128] Bhattacharyya R, Bhanja K, Mohan S. Mathematical analysis of reduction of copper oxide pellets by hydrogen using the shrinking core model. *Fusion Engineering and Design* 2015;100:560-4.
- [129] García-Labiano F, de Diego LF, Adánez J, Abad A, Gayán P. Reduction and Oxidation Kinetics of a Copper-Based Oxygen Carrier Prepared by Impregnation for Chemical-Looping Combustion. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2004;43(26):8168-77.
- [130] Ishida M, Wen CY. Comparison of kinetic and diffusional models for solid-gas reactions. *AIChE Journal* 1968;14(2):311-7.
- [131] Liu X, Song F, Wen Z. A novel dimensionless form of unreacted shrinking core model for solid conversion during chemical looping combustion. *Fuel* 2014;129:231-7.
- [132] Maya JC, Chejne F. Modeling of Oxidation and Reduction of a Copper-Based Oxygen Carrier. *Energy & Fuels* 2014;28(8):5434-44.
- [133] García-Labiano F, Adánez J, de Diego LF, Gayán P, Abad A. Effect of Pressure on the Behavior of Copper-, Iron-, and Nickel-Based Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion. *Energy & Fuels* 2006;20(1):26-33.
- [134] Go KS, Son SR, Kim SD. Reaction kinetics of reduction and oxidation of metal oxides for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008;33(21):5986-95.
- [135] Qin C, Feng B, Yin J, Ran J, Zhang L, Manovic V. Matching of kinetics of CaCO₃ decomposition and CuO reduction with CH₄ in Ca–Cu chemical looping. *Chemical Engineering Journal* 2015;262:665-75.
- [136] Levenspiel O. *Chemical Reactor Engineering*. Third Edition. Wiley 1998.
- [137] Chuang SY, Dennis JS, Hayhurst AN, Scott SA. Kinetics of Oxidation of a Reduced Form of the Cu-Based Oxygen-Carrier for Use in Chemical-Looping Combustion. In: Yue G, Zhang H, Zhao C, Luo Z, editors. *Proceedings of the 20th International Conference on Fluidized Bed Combustion*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2010, p. 512-8.
- [138] Ortiz M, Gallucci F, Melchiori T, Spallina V, van Sint Annaland M. Kinetics of the Reactions Prevailing during Packed-Bed Chemical Looping Combustion of Syngas using Ilmenite. *Energy Technology* 2016;4(10):1137-46.

- [139] Matyka M, Koza Z. How to calculate tortuosity easily? AIP Conference Proceedings 2012;1453(1):17-22.
- [140] San Pio MA, Gallucci F, Roghair I, van Sint Annaland M. Gas-solids kinetics of CuO/Al₂O₃ as an oxygen carrier for high-pressure chemical looping processes: The influence of the total pressure. International Journal of Hydrogen Energy 2017;42(17):12111-21.
- [141] Abad A, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Adánez J. Reduction Kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-Based Oxygen Carriers Using Syngas (CO + H₂) for Chemical-Looping Combustion. Energy & Fuels 2007;21(4):1843-53.
- [142] Martínez I, Grasa G, Murillo R, Arias B, Abanades JC. Kinetics of Calcination of Partially Carbonated Particles in a Ca-Looping System for CO₂ Capture. Energy & Fuels 2012;26(2):1432-40.
- [143] Díez-Martín L, Grasa G, Murillo R, Martínez I. Investigation of the reduction kinetics of high loaded CuO-based materials suitable for the Ca/Cu looping process. 2018.
- [144] Díez-Martín L, Grasa G, Murillo R, Martini M, Gallucci F, Annaland M. Determination of the oxidation kinetics of high loaded CuO-based materials under suitable conditions for the Ca/Cu H₂ production process. 2018.
- [145] Moghtaderi B, Song H. Reduction Properties of Physically Mixed Metallic Oxide Oxygen Carriers in Chemical Looping Combustion. Energy & Fuels 2010;24(10):5359-68.
- [146] Halabi MH, de Croon MHJM, van der Schaaf J, Cobden PD, Schouten JC. Reactor modeling of sorption-enhanced autothermal reforming of methane. Part II: Effect of operational parameters. Chemical Engineering Journal 2011;168(2):883-8.
- [147] Solsvik J, Jakobsen HA. A numerical study of a two property catalyst/sorbent pellet design for the sorption-enhanced steam-methane reforming process: Modeling complexity and parameter sensitivity study. Chemical Engineering Journal 2011;178:407-22.
- [148] Xie M, Zhou Z, Qi Y, Cheng Z, Yuan W. Sorption-enhanced steam methane reforming by in situ CO₂ capture on a CaO-Ca₉Al₆O₁₈ sorbent. Chemical Engineering Journal 2012;207-208:142-50.
- [149] Grasa G, Navarro MV, López JM, Díez-Martín L, Fernández JR, Murillo R. Validation of the H₂ production stage via SER under relevant conditions for the Ca/Cu reforming process practical application. Chemical Engineering Journal 2017;324:266-78.
- [150] Gradisher L, Dutcher B, Fan M. Catalytic hydrogen production from fossil fuels via the water gas shift reaction. Applied Energy 2015;139:335-49.
- [151] Ammendola P, Chirone R, Ruoppolo G, Russo G. Production of hydrogen from thermocatalytic decomposition of methane in a fluidized bed reactor. Chemical Engineering Journal 2009;154(1):287-94.
- [152] Adánez-Rubio I, Abad A, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. Identification of operational regions in the Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU) process with a Cu-based oxygen carrier. Fuel 2012;102:634-45.
- [153] Mattisson T, Lyngfelt A, Leion H. Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels. International Journal of Greenhouse Gas Control 2009;3(1):11-9.
- [154] Wen Y-y, Li Z-s, Xu L, Cai N-s. Experimental Study of Natural Cu Ore Particles as Oxygen Carriers in Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU). Energy & Fuels 2012;26(6):3919-27.
- [155] Xu L, Wang J, Li Z, Cai N. Experimental Study of Cement-Supported CuO Oxygen Carriers in Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU). Energy & Fuels 2013;27(3):1522-30.
- [156] Jacob KT, Alcock CB. Thermodynamics of CuAlO₂ and CuAl₂O₄ and Phase Equilibria in the System Cu₂O-CuO-Al₂O₃. Journal of the American Ceramic Society 1975;58(5-6):192-5.

- [157] Navarro MV, López JM, García T, Grasa G, Murillo R. Catalyst evaluation for high-purity H₂ production by sorption-enhanced steam-methane reforming coupled to a Ca/Cu process. *Journal of Power Sources* 2017;363:117-25.
- [158] Noorman S, van Sint Annaland M, Kuipers. Packed Bed Reactor Technology for Chemical-Looping Combustion. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2007;46(12):4212-20.
- [159] Lee DK, Baek IH, Yoon WL. Modeling and simulation for the methane steam reforming enhanced by in situ CO₂ removal utilizing the CaO carbonation for H₂ production. *Chemical Engineering Science* 2004;59(4):931-42.
- [160] Li Z-s, Cai N-s. Modeling of Multiple Cycles for Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming and Sorbent Regeneration in Fixed Bed Reactor. *Energy & Fuels* 2007;21(5):2909-18.
- [161] Edwards MF, Richardson JF. Gas dispersion in packed beds. *Chemical Engineering Science* 1968;23(2):109-23.
- [162] Vortmeyer D, Berninger R. Comments on the paper, theoretical prediction of effective heat transfer parameters in packed beds by Anthony Dixon and D. L. Cresswell [AIChE J., 25, 663 (1979)]. *AIChE Journal* 1982;28(3):508-10.
- [163] Gunn DJ. Axial and radial dispersion in fixed beds. *Chemical Engineering Science* 1987;42(2):363-73.
- [164] Criado YA, Alonso M, Abanades JC. Kinetics of the CaO/Ca(OH)₂ Hydration/Dehydration Reaction for Thermochemical Energy Storage Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2014;53(32):12594-601.
- [165] Xu J, Froment GF. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. *AIChE Journal* 1989;35(1):88-96.
- [166] Borghei M, Karimzadeh R, Rashidi A, Izadi N. Kinetics of methane decomposition to CO_x-free hydrogen and carbon nanofiber over Ni–Cu/MgO catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010;35(17):9479-88.
- [167] Snoeck JW, Froment GF, Fowles M. Steam/CO₂ Reforming of Methane. Carbon Filament Formation by the Boudouard Reaction and Gasification by CO₂, by H₂, and by Steam: Kinetic Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2002;41(17):4252-65.
- [168] Rodríguez N, Alonso M, Abanades JC, Charitos A, Hawthorne C, Scheffknecht G, et al. Comparison of experimental results from three dual fluidized bed test facilities capturing CO₂ with CaO. *Energy Procedia* 2011;4:393-401.

ANEXO I: Publicaciones

PUBLICACIÓN I

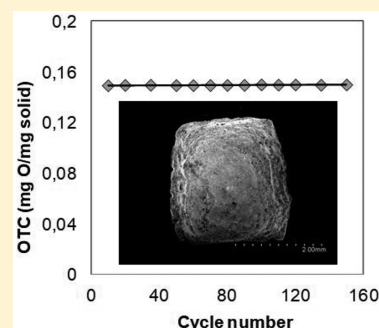
Development of Suitable CuO-Based Materials Supported on Al₂O₃, MgAl₂O₄, and ZrO₂ for Ca/Cu H₂ Production Process

Laura Díez-Martín,^{*,†} Gemma Grasa,[†] Ramón Murillo,[†] Andrew Scullard,[‡] and Gareth Williams[‡]

[†]Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC, M Luesma Castan 4, 50018 Zaragoza, Spain

[‡]Johnson Matthey Public Limited Company, London, United Kingdom

ABSTRACT: Functional materials for the sorption enhanced reforming process for H₂ production coupled to a Cu/CuO chemical loop have been synthesized. The performance of CuO-based materials supported on Al₂O₃, MgAl₂O₄, and ZrO₂ and synthesized by different routes has been analyzed. Highly stable materials supported on Al₂O₃ or MgAl₂O₄ synthesized by coprecipitation and mechanical mixing with sufficient Cu loads (around 65% wt) have been successfully developed. However, it has been found that coprecipitation under these conditions is not a suitable route for ZrO₂. Spray-drying and deposition precipitation did not provide the best chemical features to the materials. As the Ca/Cu process is operated in fixed bed reactors, the best candidates were pelletized and their stability was again assessed. Pellets with high chemical and mechanical stability, high oxygen transport capacity, and good mechanical properties have been finally obtained by coprecipitation. The good homogeneity that provides this route would allow an easy scaling up.

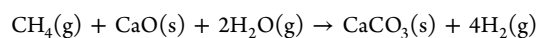


1. INTRODUCTION

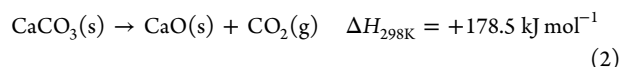
Hydrogen is an essential raw material used in chemical and refining industries for the manufacture of commodity chemicals like ammonia, methanol, and fuels. H₂ can also be used as a clean source of energy to replace conventional fossil fuels in electricity generation. The demand of H₂ required from chemical and energy industries is increasing progressively.¹ On the other hand, greenhouse gases as CO₂, produced mainly in fossil fuel combustion, have increased their concentration in the atmosphere during the last decades and they are the main cause of the global warming. Therefore, it is necessary to develop new CO₂ capture technologies to mitigate the CO₂ emissions from large scale power plants and industrial processes in order to fulfill strict forthcoming environmental regulations.^{1,2}

Steam methane reforming (SMR) is the most widely used technology to produce H₂ at the commercial scale, producing around 50% of the H₂ worldwide^{3,4} but at the expense of significant CO₂ emissions (9.1–8.9 kg CO₂ per kg H₂). Modern H₂ production plants are based on a stepped process where the reforming reactor is followed by a high temperature shift (HTS) reactor to maximize CO conversion and H₂ production.^{5,6} Finally, a pressure swing adsorption (PSA) unit is also needed when H₂ purities higher than 95% vol^{7,8} are pursued. At this point, hydrogen production combined with CO₂ capture and permanent CO₂ storage is presented as one of the potential routes to decarbonize the energy and industrial sectors. Although there are well-established routes to capture CO₂ in a concentrated form suitable for geological storage, the development of new technologies that allows the CO₂ capture cost to be reduced is also needed. In this context, the sorption enhanced methane reforming (SER) is a novel process of H₂ production that combines a reforming catalyst with a CO₂ sorbent (usually

CaO) aiming at removing the CO₂ as soon as it is formed.⁹ Eq 1 expresses the global reaction for the SER process using CH₄ as fuel and CaO as CO₂ sorbent. According to Le Chatelier's principle, the presence of the CO₂ sorbent shifts the equilibrium to the right achieving practically complete methane and CO conversions which leads to a higher hydrogen yield at relatively mild conditions of pressure and temperature. In addition, the final reaction is slightly exothermic because it combines one very endothermic reaction (steam reforming) with two exothermic reactions (shift and carbonation reactions).



$$\Delta H_{298\text{K}} = -13.7 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (1)$$



Multicycle operation of SER process requires the continuous regeneration of the sorbent by calcining the CaCO₃, eq 2, into CaO and CO₂. This is a highly endothermic reaction ($\Delta H_{298\text{K}} = 178.5 \text{ kJ mol}^{-1}$), and it has to be performed in a CO₂-rich environment if the process aims at capturing the CO₂. In this way, an additional energy input is needed to reach the calcination temperature imposed by the equilibrium.⁹ Among different alternatives proposed in the literature to reduce the energy penalty due to the sorbent regeneration,^{10–15} a new process known as Ca/Cu looping process was proposed.¹⁶ This process makes use of a Cu/CuO chemical loop to solve the endothermic CaCO₃

Received: December 10, 2017

Revised: February 9, 2018

Accepted: February 12, 2018

Published: February 12, 2018

calcination and to generate a CO_2 concentrated stream suitable for further purification and storage. At the same time, the process produces pressurized H_2 from CH_4 by steam reforming in the presence of a CaO-based sorbent.^{7,9} The key point of this new technology lies in the fact of using the exothermic reaction of CuO reduction with additional CH_4 or other fuel gas to supply the energy for CaCO_3 calcination. In this way, the gas stream that leaves the calciner will be ideally comprised of CO_2 and H_2O which can be easily separated by condensation.

The basic Ca–Cu looping process consists of a sequence of three reaction steps (see Figure 1), which are adiabatically

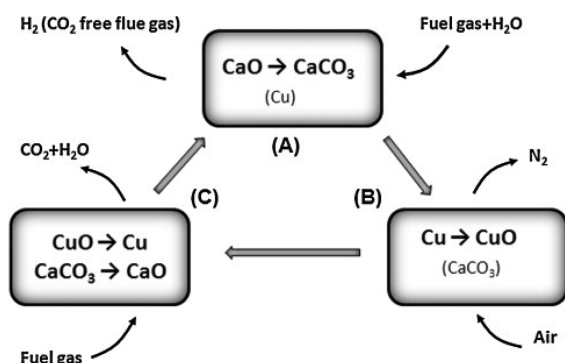


Figure 1. General scheme of the novel Ca/Cu reforming process.

carried out in fixed-bed reactors operating in parallel. In the first stage (stage A), an enriched stream of H_2 is produced by the sorption enhanced reforming of methane in the presence of a reforming catalyst, a CaO-based sorbent, and a copper-based solid (that acts as inert in this stage). This takes place at 600–750 °C, steam-to-carbon molar ratios between 2.5 and 5, and pressures between 10 and 35 bar in order to achieve high H_2 production yields with high CO_2 capture efficiencies.¹⁷ In the next stage (stage B), the copper-based material is oxidized with diluted air at high pressure. A low oxygen concentration in the feed moderates the increase of temperature during the oxidation of Cu to CuO, thereby avoiding the decomposition of CaCO_3 by partial calcination.¹⁸ In the following reaction stage (stage C), the calcination of the CaCO_3 formed during the SER is accomplished by means of the simultaneous reduction of CuO with a gaseous fuel at atmospheric pressure. A suitable CuO/ CaCO_3 molar ratio in bed composition has to be selected to ensure that the heat released during CuO reduction is sufficient to completely decompose the CaCO_3 without any external energy supply.^{19–21}

A detailed conceptual design of the process based on literature data was carried out by Fernández et al.⁹ In this work, simple reaction models served to define a range of operation conditions for the process in terms of Cu/Ca ratios and suitable operation pressures and temperatures for the different process stages.

A general layout of a complete H_2 production plant based on this process was designed by Martínez et al.,²¹ and promising results in terms of H_2 equivalent efficiencies were predicted by the model. Recently, experimental results in a pseudoadiabatic fixed bed reactor were reported and confirmed the feasibility of supporting the calcination reaction of CaCO_3 with the exothermic reduction of CuO with H_2 .²² Moreover, a relevant number of papers have been published describing in detail the different stages of the process.^{23–28}

A key aspect for the future development of the process is to have materials with optimum properties for cyclic operation.²¹

With respect to the reforming catalyst, in principle, a commercial Ni-based catalyst has been proposed in the works by Fernández et al.,^{9,23,24} although more active materials currently under development could also be considered. The ratio Cu/Ca in the process will be determined by the requirements in the calcination step,⁷ and in order to reduce the thermal ballast of the inert fractions comprising the materials, it is necessary to maximize the active phase content of both the CaO-based and the Cu-based materials.^{7,9} Some recent works are oriented to the development of composite materials containing CaO and CuO^{29–34} and/or CaO and Ni acting as a reforming catalyst.^{35–39} With respect to the CaO–CuO composites, the results indicate that the progress of the carbonation reaction in the combined material might affect negatively the kinetics of the oxidation reaction of Cu.³¹ In addition, recent studies³⁰ produced mixed pellets with a Cu content around 50% wt finding that the content of Cu/CuO has a significant influence on the cyclic performance of the CaO. The authors observed that the composites showed good reactivity for CuO but loss in CO_2 capture capacity after cycling. Moreover, the mechanical stability of the composite materials might be affected along cycling.³⁴ In general, these materials are still immature with respect to the use of individual pellets, and important efforts on their development are required.

Focusing exclusively on CuO-based materials, a number of authors have published their results about CuO-based materials tested in chemical looping combustion (CLC),^{40–52} chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU),^{52–59} chemical looping reforming (CLR),^{60,61} and Ca/Cu looping^{22,29,34,62} processes. Most of the work has focused on the development of oxygen carriers for CLC processes. The CLC technology has been confirmed by Lyngfelt et al.⁶³ that can be operated in a number of different units from 0.3 to 120 kW, with more than 4000 h of operation using different oxygen carriers, and a wide variety of CuO-based oxygen carriers for CLC applications has been summarized in a review prepared by Adánez et al.⁶⁴ The materials were prepared by different synthesis routes like freeze granulation, impregnation, extrusion, spray-drying, coprecipitation, or mechanical mixing. The majority of the published works has referred to the use of Al_2O_3 as support.^{40,41,50,53,62,65–69} Several authors have recently developed high-loaded CuO-based particles (around 70% wt of Cu) by coprecipitation,^{50,68} and they discovered that pH and the precipitating agent have a strong influence on the chemical structure of the materials.⁵⁰ They have tested their materials under 25 cycles, and the results suggested that CuO reacted with Al_2O_3 to form fully reducible CuAl_2O_4 .^{49,50} Other promising results with materials onto Al_2O_3 has been obtained by Song et al.⁵¹ that have reported a synthesis method based on layered double hydroxides (LDHs) precursors that improve the reactivity and stability of the materials achieving the homogeneous mix of the elements at a molecular level. Mainly in order to avoid the formation of intermediates, other alternative support materials have been reported in the literature as MgAl_2O_4 ,^{54,65,66} ZrO_2 ,^{59,65,70} CeO_2 ,^{52,71} TiO_2 ,⁷² SiO_2 ,^{60,65} and combined metal oxides like $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$.⁷³ With regard for the use of MgAl_2O_4 as support, Imtiaz et al.⁵⁸ has analyzed the effect of cycles on materials with Cu contents until 72% wt, and they found stable and close to the theoretical values for oxygen transport capacities during 25 cycles.

Since the Ca/Cu looping process is a relatively new concept, there are not many works published so far about Cu materials specifically designed and tested in fixed bed reactors. Most of the research has been developed in lab scale packed bed

reactors using a mixture of CaO and existing commercial pellets of a Cu-based material.²² Although this work has shown promising results for the Ca/Cu looping process, additional efforts on the development of the pellets with high chemical and mechanical stability are still needed. In general, these new materials should have a high CuO load because the calcination enthalpy is considerably higher than the CuO reduction enthalpy. Therefore, the development of highly stable CuO-based materials in pellet form that can be successfully adapted to reducing and oxidizing conditions, keeping oxygen transport capacity and mechanical strength during long number of cycles is an essential point in order to select the optimal CuO-based materials to achieve the highest energy yields during the calcination step of the Ca/Cu looping process.

Even though there are numerous studies about oxygen carriers for CLC or CLC-CLOU applications, there is still a need to evaluate how the synthesis route, the Cu load, and the particle or pellet form might affect the performance of the materials under relevant conditions for the Ca/Cu looping process. Therefore, the main objective of this paper is the development of stable CuO-based materials with suitable Cu contents for the Ca/Cu looping process. The effect that the inert support (Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , and ZrO_2), the route of synthesis, and the Cu load in the material has on the stability in terms of oxygen transport capacity (OTC) of the solids along oxidation/reduction cycles has been evaluated. The materials have been tested in powder and also pellet form, the latter being the final form in which the material will be introduced in the process.⁹ The mechanical properties of the pellets after 150 cycles have also been evaluated.

2. EXPERIMENTAL SECTION

In this work, a wide range of CuO-based materials with Cu loads between 48.1 and 75.0% wt, supported on Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , and ZrO_2 and prepared by different synthesis routes, were analyzed. The range of Cu loads of materials has been selected in agreement with the mass and energy balances of the Ca/Cu looping process⁹ that suggested that materials with Cu loads between 55 to 70% wt would be suitable candidates for the process. The performance of the materials was evaluated in powder form (with up to 100 redox cycles in a TGA apparatus), and the most promising materials were also pelletized and tested in pellet form. The materials were texturally and physically characterized.

2.1. Description of the Synthesis Routes. Different synthesis routes were followed to prepare the Cu-based materials over Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , and ZrO_2 as an inert support. The materials that use Al_2O_3 as support were prepared by Johnson Matthey PLC (JM), while the rest of materials were prepared at the Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). Specifically, CuO-based materials were synthesized by spray-drying (JM), coprecipitation (JM and ICB), deposition-precipitation (JM), and mechanical mixing (JM). Figure 2 shows the steps followed in the synthesis routes evaluated in this research. All synthesis routes have common stages at the end of the process as for example drying and calcination steps. Specifically, regarding the materials synthesized by ICB-CSIC via coprecipitation onto MgAl_2O_4 and ZrO_2 , the calcination step during synthesis was carried out at 870 °C during 2 h using a heating rate of 50 °C/min and the drying step was carried out at 120 °C during 12 h.

2.1.1. Coprecipitation (COP). The CuO-based materials synthesized by coprecipitation were prepared following a specific coprecipitation method to achieve Cu contents between

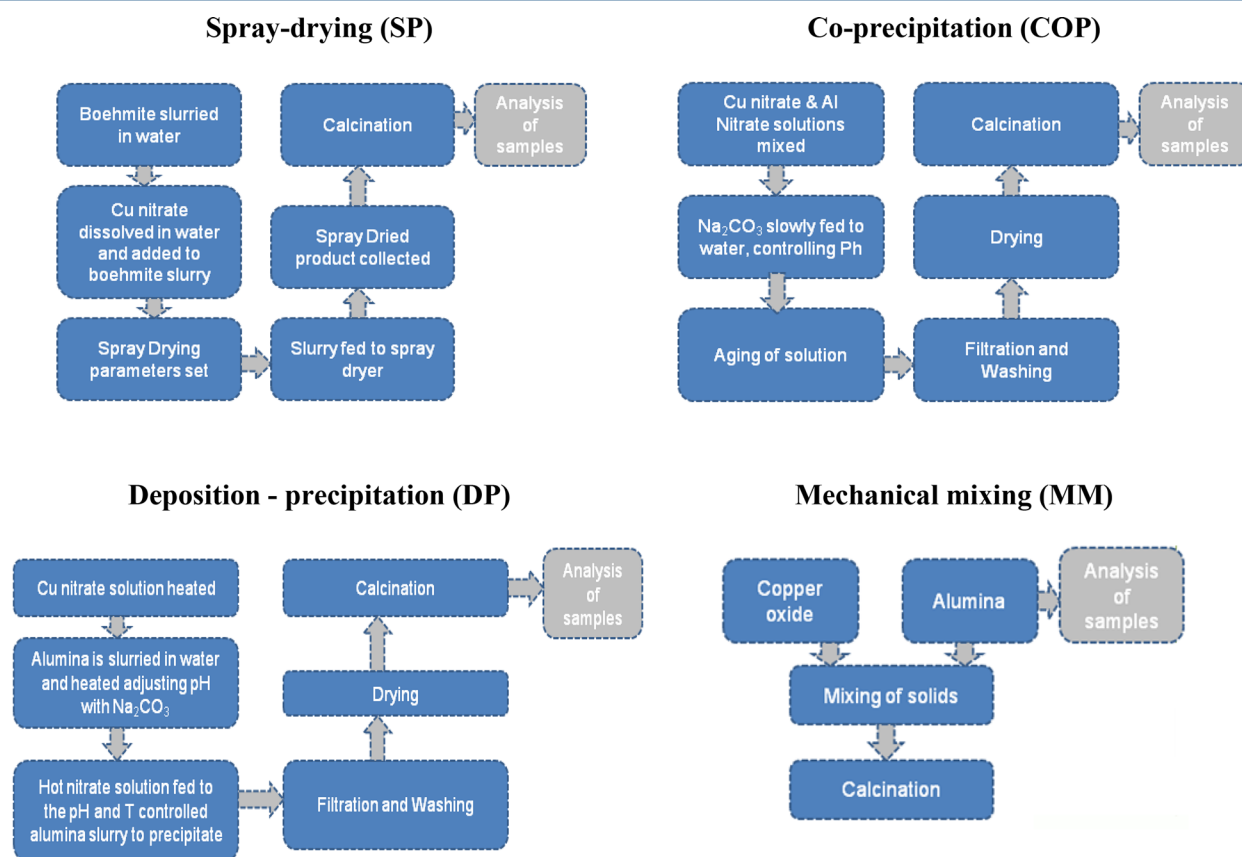


Figure 2. Synthesis routes of CuO-based materials.

48.1 and 75.0% wt. Cu nitrate and Al or Mg or Zr nitrate solutions were mixed to synthesize the solids with a specific Cu load. Subsequently, the pH of the solutions was adjusted adding Na_2CO_3 . The resulting mixture was stirred and filtered. During the filtration, the precipitate was washed several times with distilled water to remove excess nitrate and alkali ions. After that, the cake was dried and subsequently calcined in a muffle furnace. In the case of the materials synthesized by ICB-CSIC onto MgAl_2O_4 and ZrO_2 , a specific amount of the Al and Mg or Zr nitrate solutions were mixed and shaken, adjusting the pH to 9.8 with Na_2CO_3 and calcining the sample at 870 °C for 2 h.

2.1.2. Spray-Drying (SD). In the solids prepared via spray-drying, the copper nitrate solution was added to boehmite slurry. Then, the slurry was fed to a spray dryer, and finally the material was also calcined in a muffle furnace.

2.1.3. Deposition-Precipitation (DP). By this procedure, the copper nitrate solution was initially heated. In the same way, alumina was slurried in water and also heated adjusting the pH with Na_2CO_3 . Second, the hot nitrate solution was fed to the pH and temperature-controlled alumina slurry to obtain a precipitate. The precipitate was washed, filtered, dried, and calcined.

2.1.4. Mechanical Mixing (MM). This route consists of mixing copper oxide and alumina directly in a ball mill followed by the calcination of the sample.

Table 1 compiles a list of selected materials synthesized by SD, COP, DP, and MM onto the different support materials. These materials were selected to be analyzed and characterized in detail among 25 materials initially tested in the TGA.

Moreover, some of the most promising materials were pelletized to test the mechanical stability in long periods of operation as the Ca/Cu reforming process requires.

2.2. Characterization. The CuO-based fresh materials were analyzed by ICP-OES in order to determine their Cu content. The device used in these analyses was a Spectroblue apparatus of Ametek. All fresh and cycled samples were also characterized by X-ray diffraction (XRD) to identify crystalline species present in the solids and the average crystallite sizes before and after cycling. The device used for these analyses was an X-ray diffractometer Bruker AXS D8ADVANCE that employs Cu $K\alpha$ radiation. The fresh materials were characterized by TPR analysis to study the main temperatures of reducible species present in each CuO-based material. The analysis was carried out in a PulseChemisorb 700 supplied by Micromeritics. Specific surface area was calculated by N_2 physisorption applying the BET method in an Micromeritics ASAP 2020 apparatus, and the solid density by He picnometry has been determined in a Micromeritics ACCUPYC II device. Also, some pictures of samples were taken after TGA cycling to show possible signs of agglomeration. Finally, the selected materials in powder and pellet form were analyzed using SEM and EDX techniques to assess the dispersion of active phase and inert support. Scanning electron microscopy (SEM) coupled to energy dispersive X-ray (EDX) using a Hitachi S-3400 N were applied in order to determine the morphology and copper distribution in the samples. A Shimpo Dynamometer (FTS-20X) has been used to determine the horizontal crushing strength (HCS) of the selected pellets. This device measures the force needed to crush individual pellets, up to 100 N, and the measurements served to calculate the average HCS value reported in the manuscript.

2.3. Apparatus. A thermogravimetric analyzer (TGA-CI Electronics Ltd.) was used to determine each material's chemical and mechanical stability under oxidizing and reducing conditions. This equipment consists of two concentrically arranged quartz

Table 1. List and Physical and Chemical Properties of Selected CuO-Based Materials Supported on Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , and ZrO_2 ^a

reference	support-synthesis	Cu % wt	CuO-based materials				crystal size(nm)-fresh samples		crystal size(nm)-cycled samples	
			OTC exptl ^b	OTC theor	S_{BET} m ² g ⁻¹	ρ kg m ⁻³	ϵ (%)	CuO	CuAl ₂ O ₄ , MgAl ₂ O ₄ , or ZrO ₂	CuO
Cu75Al_SD	Al ₂ O ₃ -SD	75.0	0.187	0.189	6.2	5980		58.2	24.42	CuO: 27.47, Cu: 104.39, Cu ₂ O: 3.96, CuAl ₂ O ₄ : 12.24
Cu65Al_COP	Al ₂ O ₃ -COP	65.5	0.164	0.164	20.5	5560	60	66.09	23.09	61.3
Cu63Al_DP	Al ₂ O ₃ -DP	63.0	0.157	0.159	17.3	5550		106.71	23.48	CuO: 27.53, Cu: 94.63, Cu ₂ O: 27.67, CuAl ₂ O ₄ : 14.51
Cu60Al_MM	Al ₂ O ₃ -MM	60.4	0.151	0.151	21.4	5580		57.9	24.16	62.6
Cu70MgAl_COP	MgAl ₂ O ₄ -COP	69.0	0.174	0.176	12.1	5715		91.7	19.6	107.7
Cu65MgAl_COP	MgAl ₂ O ₄ -COP	65.0	0.163	0.163	20.9	5510	75	86.6	14.2	63.1
Cu60MgAl_COP	MgAl ₂ O ₄ -COP	59.7	0.151	0.151	13.7	6116		70.74	15.9	60.4
Cu72Zr_COP	ZrO ₂ -COP	72.4	0.08	0.181	5.1	6231		130.0	72.5	144.5
Cu67Zr_COP	ZrO ₂ -COP	67.3	0.144	0.169	4.1	6122		114.4	42.94	120.82
Cu48Zr_COP	ZrO ₂ -COP	48.1	0.111	0.121	1.7	6116		75.75	54.33	86.54

^aMethods of synthesis: SD (spray-drying), COP (coprecipitation), DP (deposition-precipitation), and MM (mechanical mixing). It is important to highlight that in the case of two cycled samples (Cu75Al_SD and Cu63Al_DP), the presence of CuO, Cu₂O, and CuAl₂O₄ have been found as these samples could be partially reduced. ^bOTC exp.: average of the values collected up to 100 cycles. In the case of the material Cu72Zr_COP, the values were collected until 25 cycles.

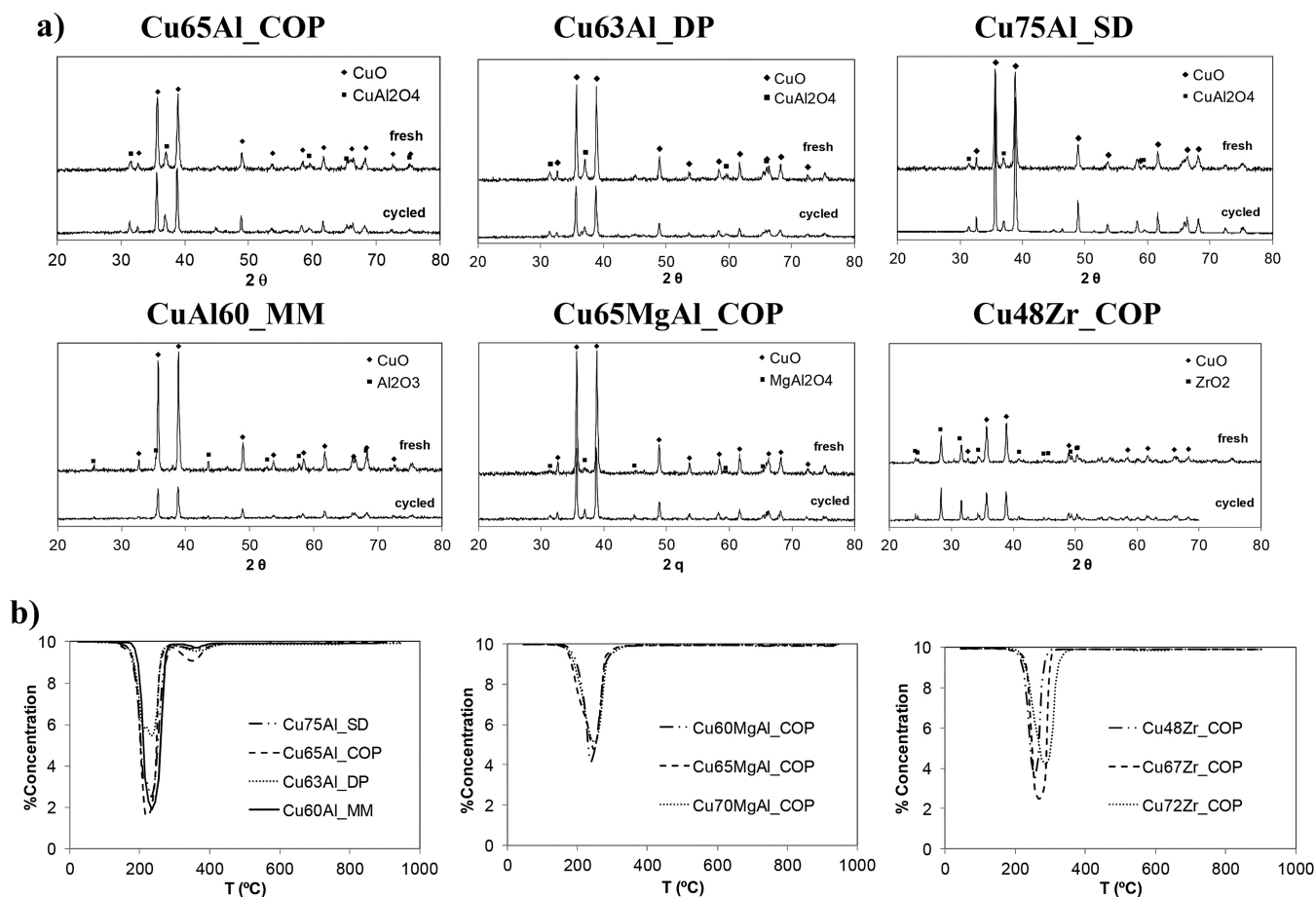


Figure 3. (a) XRD tests before and after TGA operation for solids synthesized by different techniques and (b) TPR data for solids on different supports and prepared through different synthesis procedures: (left) Al_2O_3 as support, (center) MgAl_2O_4 as support, and (right) ZrO_2 as support.

tubes located inside a furnace. Each sample was introduced in a platinum basket placed at the bottom of this device. Up to 100 oxidation/reduction cycles were performed on the materials in powder form (average particle size of $75\ \mu\text{m}$) under isothermal conditions at $870\ ^\circ\text{C}$. Around 15 mg of sample in powder form of each material were loaded in the platinum basket in every test. A constant total flow of $280\ \text{mL/min}$ of gas was fed in at the top of the reactor, after being preheated by flowing through the external reactor tube along the furnace with a space velocity of $0.012\ \text{m/s}$. Reaction temperature and gas composition were maintained constant in each test. Reduction and oxidation cycles were performed by a gas stream comprised of 20 vol % H_2 in N_2 and 20 vol % O_2 in N_2 , respectively, using a N_2 purge between each reduction and oxidation stage. A constant N_2 flow passed through the head of the thermobalance to prevent any damage to the apparatus. The materials were collected after testing to be characterized. The Cu content in each material was calculated from the amount of oxygen reacting during successive reduction/oxidation cycles in the TGA. These values were later corroborated by the ICP data obtained in the laboratory.

The oxygen transfer capacity (OTC) and the active copper load of the materials were calculated from the data obtained in the TGA by the following formulas:

$$\text{OTC} = \left(\frac{m_{\text{ox}} - m_{\text{red}}}{m_{\text{ox}}} \right) \times 100 \quad (3)$$

$$x_{\text{red}} = \frac{m_{\text{ox}} - m(t)}{m_{\text{ox}} \times \text{OTC}} \quad (4)$$

$$x_{\text{ox}} = \frac{m(t) - m_{\text{red}}}{m_{\text{ox}} \times \text{OTC}} \quad (5)$$

where m_{ox} is the weight of the material completely oxidized, m_{red} is the weight of the material completely reduced, and $m(t)$ is the instantaneous sample weight.

As it was mentioned before, some of the materials in powder form that presented the best chemical behavior were pelletized in order to analyze their chemical and mechanical stability in a long number of reaction cycles. Each pellet was tested using the TGA, and approximately 150 reduction/oxidation cycles were done at $870\ ^\circ\text{C}$ following the same procedure that was applied with the materials in powder form.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization of Oxygen Carriers. Figure 3a shows the X-ray diffractograms of fresh and cycled samples of CuO-based materials synthesized by different routes and onto different supports. All the materials revealed that CuO is the more abundant species in the fresh material. It was also observed that a common feature of the materials supported on Al_2O_3 is the presence of CuAl_2O_4 in the crystalline structure. This compound was detected in all samples prepared by SD, COP, and DP. This species has been also detected by other authors that have been analyzed CuO- Al_2O_3 materials.^{66,68,74} However, in this

study the formation of CuAl_2O_4 was not observed in the materials prepared by mechanical mixing (MM). Hu et al.⁷⁴ studied the formation of copper aluminate spinel (CuAl_2O_4) and cuprous aluminate delafossite (CuAlO_2) in copper-laden sludge that is thermally treated with γ -alumina and found four copper containing phases (CuO , Cu_2O , CuAl_2O_4 , and CuAlO_2) in the investigated system. It was found that CuAl_2O_4 could be effectively formed between 850 and 950 °C by the γ -alumina precursor, and CuAlO_2 is formed at higher temperatures (>1100 °C) in the copper-alumina system. The XRD analysis carried out by Chuang et al.⁶⁷ with CuO-based materials prepared by mechanical mixing, wet-impregnation, and coprecipitation revealed the presence of CuO and CuAl_2O_4 in fresh samples, but Al_2O_3 was not detected in any case. Although most of the initial Al_2O_3 could be forming CuAl_2O_4 in the samples, another possible explanation could be that Al_2O_3 was always present in its amorphous form and could not be detected by XRD.^{40,58} Imtiaz et al.⁵⁸ also observed only the presence of CuO and CuAl_2O_4 in CuO- Al_2O_3 solids prepared by coprecipitation. Therefore, it seems that the choice of a suitable route of synthesis of CuO-based materials supported onto Al_2O_3 is a key aspect in order to avoid the formation of copper aluminates. In this work, it has been confirmed that MM is a suitable method of preparation of this type of material. Some of the ways in which CuAl_2O_4 can be formed from the decomposition of nitrate precursors occurs when aluminum nitrate forms amorphous alumina while heating or because the Cu and Al precursors are homogeneously mixed before heating.⁷⁴ In this way, the MM allows for the use of α - Al_2O_3 as a support material directly with CuO, while using other types of synthesis routes, the Al and Cu precursors would be practically homogeneously distributed in the sample and amorphous alumina could be formed that could react with CuO at much lower temperatures to form CuAl_2O_4 . On the other hand, the presence of CuAlO_2 , that could limit the amount of Cu that could be recovered as CuO in an oxidation cycle,⁶⁹ has not been detected in any case. This means that fully CuO regeneration from CuAl_2O_4 is practically achieved in all cases. Therefore, the presence of CuAl_2O_4 in these samples is not a limiting step for the stability of the materials in agreement with results obtained by other authors^{49,50} that obtain stable reactivity for materials that also showed CuAl_2O_4 after synthesis.

In any case, for the CuO- Al_2O_3 prepared materials through SD, COP, and DP, in this work, the ratio of intensity for the CuO and CuAl_2O_4 peaks is maintained for the cycled samples, indicating that the proportion of species is stable along cycling. In this way, in agreement with the thermodynamic study carried out by Jacob et al.,⁷⁵ stable CuAl_2O_4 can be obtained at temperatures above 800 °C.

In contrast with the CuO onto Al_2O_3 materials, no interaction was observed when MgAl_2O_4 was used as a support. In agreement with results published in the literature^{40,53,58,73} these Cu-based materials were only comprised of CuO and the spinel MgAl_2O_4 according to XRD analysis. The presence of alumina or magnesia was not detected in the case of MgAl_2O_4 materials, indicating that all the Al_2O_3 and MgO formed the MgAl_2O_4 or existed in amorphous phases. The MgAl_2O_4 spinel results in a very stable structure, and no interference with CuO is observed.

In this way, it seems that the formation of the CuAl_2O_4 or MgAl_2O_4 spinels, respectively, using an appropriate calcination temperature after synthesis provides the material high stability and no interaction with the CuO active phase as stable

cubic ordered structures for the spinels are formed in these conditions.

With regard to the CuO-based materials with ZrO_2 as support, no formation of intermediate species was detected by XRD, nor by other authors that have tested ZrO_2 materials.⁷³ However, we have discovered that the lattice parameters of the ZrO_2 phase found for these type of materials ($a = 5.20$ – 5.31 Å, $b = 5.20$ – 5.22 Å, $c = 5.14$ – 5.20 Å, and $\beta = 99^\circ$) correspond with the presence of monoclinic ZrO_2 (m- ZrO_2) in agreement with the values determined for this kind of chemical structure in the literature.⁷⁶ The structure m- ZrO_2 has been identified in all fresh and cycled samples of ZrO_2 solids, and this structure would not be suitable to obtain highly stable materials, as has been also reported by other authors.^{77,78} Therefore, it seems that the modification of the ZrO_2 structure has a direct influence on the CuO reduction, and positive results have been found for catalysts in which the tetragonal surface of ZrO_2 (t- ZrO_2) has been identified instead of the monoclinic (m- ZrO_2).⁷⁸ Several authors have studied the tetragonal to monoclinic transformation,^{77,79} and it seems that grain size, oxygen vacancies, and compressive stress are important factors. CuO- ZrO_2 catalysts with tetragonal ZrO_2 were successfully synthesized in the work published by Liu et al.⁸⁰ Although their materials were prepared using a different method and lower Cu contents, the calcinations temperature during synthesis was rather lower (450 °C) than the temperature used in our solids (up to 800 °C). Therefore, this elevated temperature could be related to the change from the tetragonal to the monoclinic phase of the ZrO_2 .

Table 1 also compiles the crystallite sizes for the different materials before and after cycling as well as the specific surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) and true density (kg m^{-3}). With regard to the route of synthesis followed for the materials onto Al_2O_3 , DP results in very high CuO crystals with respect to the other procedures that showed similar CuO crystals. On the other hand, materials with similar Cu loads (65% wt) showed different sizes in CuO crystals depending on the support used. Then, the CuO crystal sizes were 66.1 nm for Al_2O_3 , 86.6 nm for MgAl_2O_4 , and 114.4 nm for materials onto ZrO_2 . In addition, taking into account the materials with different Cu load prepared by the same route (COP) onto MgAl_2O_4 or ZrO_2 , respectively, in general, an increase on the CuO crystals is related to the increase in CuO content in the material. These results are in agreement with other works in which the growth of CuO crystals with the increase of Cu load has also been observed.^{81,82} Then, the growth of the CuO crystals could be related with the formation of bulk CuO, instead of highly dispersed Cu species⁸¹ and the decrease in the strength of the MgAl_2O_4 or ZrO_2 lattice associated with this increase in the Cu load. Moreover, another aspect to remark for solids onto ZrO_2 by COP is the high size of the ZrO_2 crystals (42.94 nm) related with monoclinic ZrO_2 with respect to the MgAl_2O_4 (14.2 nm) or Al_2O_3 (23.09 nm) crystals. Therefore, the lowest ratios between the size of CuO and ZrO_2 crystals were found for ZrO_2 compounds that can be directly related with the monoclinic structure of ZrO_2 and suggest clearly that the synthesis route for ZrO_2 solids must be modified. Moreover, taking into account the crystal sizes of the cycled samples of the CuO- ZrO_2 materials that are detailed in Table 1, an increase in the CuO and ZrO_2 crystals after cycling has been always observed which could negatively affect the chemical stability of these materials.

Figure 3b shows the comparison between the results obtained from the TPR analysis for the materials onto the different supports. While the materials supported onto Al_2O_3 present two

differentiated H_2 uptake peaks, the materials onto $MgAl_2O_4$ or ZrO_2 showed only an H_2 consumption peak. While pure CuO shows CuO reduction peaks around $350\text{ }^\circ\text{C}$, in the case of the addition of supports to the CuO matrix, this value could be reduced.⁸³

All the materials shows a main H_2 consumption peak around $275\text{ }^\circ\text{C}$, and the total consumption of H_2 was very similar for the materials with the same Cu load into the different supports. However, in the case of the Al_2O_3 materials, the two peaks are associated with the reduction of two different copper species. The main H_2 uptake peak is related to the reduction of a well-dispersed CuO, and the second minor peak at temperatures close to $400\text{ }^\circ\text{C}$ is attributed to the presence of $CuAl_2O_4$ in the materials.

Moreover, as it can be extracted from this figure, materials onto Al_2O_3 and ZrO_2 showed more defined peaks associated with CuO reduction than materials onto $MgAl_2O_4$ that presented wider peaks associated with this reaction. It seems that this aspect could be related with some kind of interaction between the CuO and the $MgAl_2O_4$ that facilitates the reduction of copper species in the material.⁸⁴

Comparing between synthesis routes, there are minor variations on the temperature at which the peaks present their maximum, although similar well-defined peaks for CuO were observed in the case of the materials prepared by COP as well as MM. It is also important to take into account that the solid synthesized by DP presents a nondefined peak for CuO formed by two little bends. This fact could be associated with the reduction of Cu(II) and Cu(I) species. With regard to the peak at higher temperature, the MM materials presented the smallest peak that indicates the presence of a small amount of $CuAl_2O_4$ undetected by XRD analysis. For the case of materials onto $MgAl_2O_4$ and ZrO_2 , there is only one reduction peak in the range of $250\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$, that is wider for the materials onto $MgAl_2O_4$. On the other hand, the temperature associated with the reduction of Cu^{2+} of the different CuO-based materials with similar Cu contents has varied slightly depending on the support. In this way, these temperatures have been determined as $220\text{--}230\text{ }^\circ\text{C}$ for materials onto Al_2O_3 , $248\text{ }^\circ\text{C}$ for materials onto $MgAl_2O_4$, and $266\text{ }^\circ\text{C}$ for materials onto ZrO_2 .

With regard to the BET surface area, Table 1 shows that the materials supported on $MgAl_2O_4$ or Al_2O_3 (synthesized by SD, COP, DP, and MM) with Cu loads around 65% wt presented similar values (close to $20\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$). However, the solids onto Al_2O_3 prepared by SD as well as the materials supported on ZrO_2 presented much lower (below $7\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) surface areas. In the case of the SD method, the low specific surface areas that show this kind of material could be related with the absence of the strongly basic

sites because no adjustment of the pH was carried out during the synthesis, and some authors have reported that the pH strongly influenced the structure of the oxygen carriers.⁵⁰ Other works in the literature have shown a progressive and important decrease in the values of the specific surface areas of CuO- ZrO_2 materials as the Cu load in the materials increased.⁸⁵ Águila et al.⁸¹ showed that an increase in the Cu load favored the formation of large CuO particles, but the concentration of the dispersed copper species would remain constant which indicated a stabilization of the dispersed CuO species on some zirconia surface sites. Other published works showed an increase of specific surface areas for Cu loads up to 30% wt and a decrease in the BET surface area when the Cu content was over 50% wt.⁸⁶ The increase of surface area with an increase in Cu content was interpreted as being due to the contribution of the copper species to the tetragonal zirconia formation which indicates that the Cu is monodispersely distributed on the surface of ZrO_2 . However, when the Cu content is greater than a certain value, copper could be incorporated in the zirconia lattice and amorphous composites could be obtained.

The porosity of the samples prepared by COP with similar Cu load (around 65 wt %) has been determined, and high values have been obtained for the Al_2O_3 (60%) and $MgAl_2O_4$ (75%) materials in powder form. Although the porosity of the pellets have decreased with respect to the materials in powder form ($P_{Cu65Al_COP_a} = 48\%$ and $P_{Cu65MgAl_COP} = 43\%$), these values are considered suitable for these kinds of materials. Finally, regarding the CuO-samples density, the data obtained from He picnometry are in the expected range for these type of materials as can be appreciated in Table 1 ($5500\text{--}6200\text{ kg m}^{-3}$).

3.2. Chemical and Mechanical Stability. **3.2.1. Materials in Powder Form.** The chemical stability of the synthesized materials was evaluated in the TGA apparatus described in the Experimental Section. Approximately, 100 reduction/oxidation cycles were performed for each CuO-based material. The materials were tested according to the routines described in the Experimental Section. The theoretical OTC values and the experimental OTC values for each material at cycle 100 have been added to Table 1. Highly stable OTC values were obtained for the materials synthesized by COP onto Al_2O_3 and $MgAl_2O_4$ with 65% wt of Cu load or below, but a dramatic decrease in the experimental OTC values was determined for the materials onto ZrO_2 with 72% wt of Cu. In addition, Figure 4 shows the evolution of the OTC for materials with different Cu loads and onto the three supports tested in terms of the number of reaction cycles. In accordance with this figure, considering the mate-

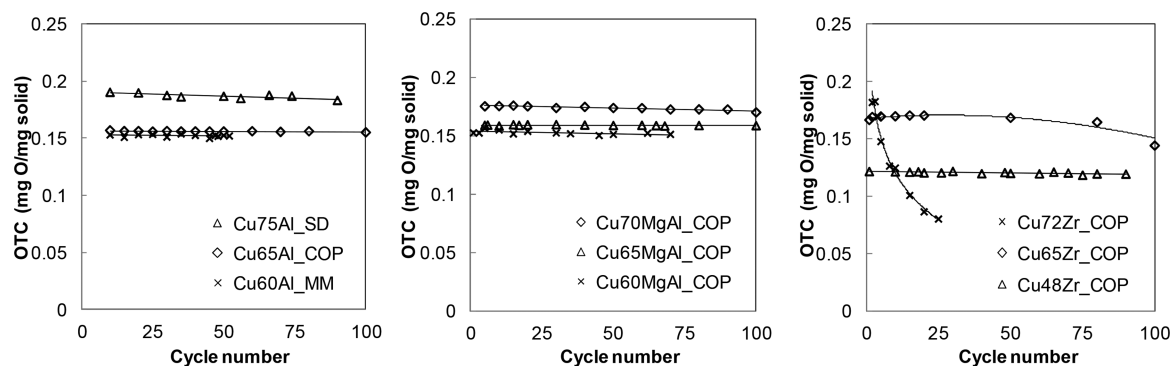


Figure 4. Oxygen transport capacity (mg O transported/mg oxidized solid) in oxidation–reduction cycles: (left) CuO/ Al_2O_3 , (center) CuO/ $MgAl_2O_4$, and (right) CuO/ ZrO_2 material.

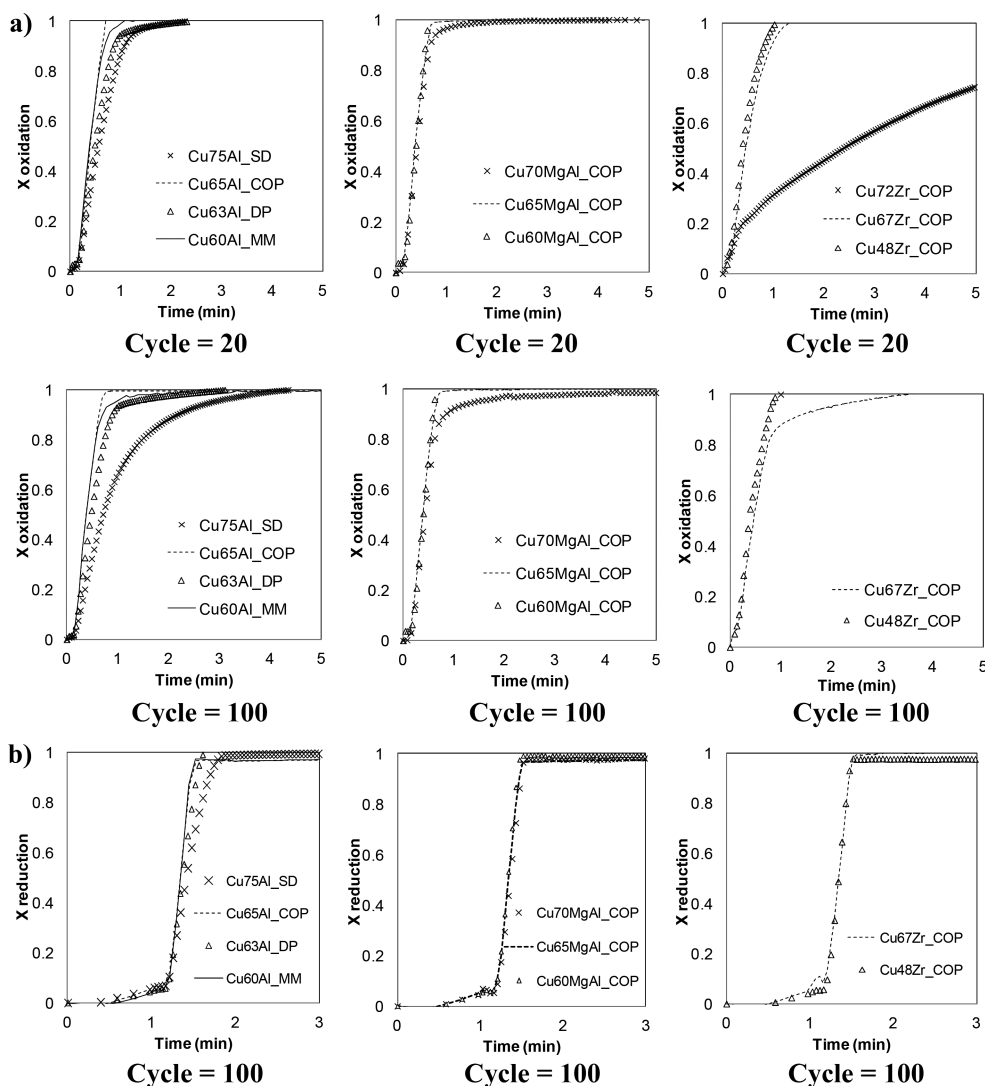


Figure 5. (a) Oxidation reaction curves of CuO-based materials depending on the material support ($T = 870\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 vol % O_2 , cycle number = 20 and 100): (left) Al_2O_3 , (center) MgAl_2O_4 , and (right) ZrO_2 . (b) Reduction reaction curves of CuO-based materials depending on the material support ($T = 870\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 vol % H_2 , cycle number = 100): (left) Al_2O_3 , (center) MgAl_2O_4 , and (right) ZrO_2 .

materials with the highest Cu load for each support (over 70% wt Cu), the materials supported on Al_2O_3 and MgAl_2O_4 presented a fairly stable OTC and lost less than 5% of their initial transport capacity even after long periods of operation. In contrast, a dramatic decrease in OTC nearly from the first cycle is well-appreciated for the material supported on ZrO_2 and it is reduced by 60% after 25 reaction cycles. Only the reduction of the Cu load below 50% wt resulted in stable materials for the system CuO-ZrO_2 , since, as previously mentioned, it was limited by the formation of m-ZrO_2 . The materials prepared by the different synthesis routes (DP, MM, and COP) onto Al_2O_3 and MgAl_2O_4 with Cu contents around 65% wt and below presented a highly stable oxygen transport capacity (losses below 1%).

With respect to the individual conversion curves on each cycle, Figure 5a shows examples of oxidation conversion curves for cycles 20 and 100 for materials with different Cu load and onto the different supports tested. With respect to the cycle 20, slight differences appear on the slope of the oxidation conversion curve among the materials supported onto Al_2O_3 . A small second slope in the oxidation conversion was observed in all the materials except in the solid synthesized by COP. The differences in materials conversion curves at cycle 100 increased,

and the oxidation curves for the materials synthesized by DP and MM, although were very similar along cycles, revealed that there could be other species in the materials due to the existence of a change in the slope of the Cu conversion curve for conversions higher than 0.9. This aspect is likely associated with the formation of small quantities of CuAl_2O_4 during the course of the oxidation reaction. Finally the SD material presented an important reduction on the oxidation reaction rate with cycles, and the shape of the curve might indicate that diffusion phenomena might play a role during the oxidation of the material as the shape of the curve resembles the oxidation curves of the materials in which a collapse of the original chemical structure is produced. This is caused because the inert content in the material is not high enough to provide a high long-term chemical stability, and mechanical stresses are caused between the active phase and the support. In the past, some authors tested materials with 100% wt of Cu load, and they observed a dramatic decrease in the chemical stability with cycles.⁴⁰ Therefore, the morphological changes in the chemical structure of the materials with too high Cu loads after cycles can cause difficulty for the O_2 to access the Cu active sites and the diffusion of the gas can become important during the oxidation reaction.

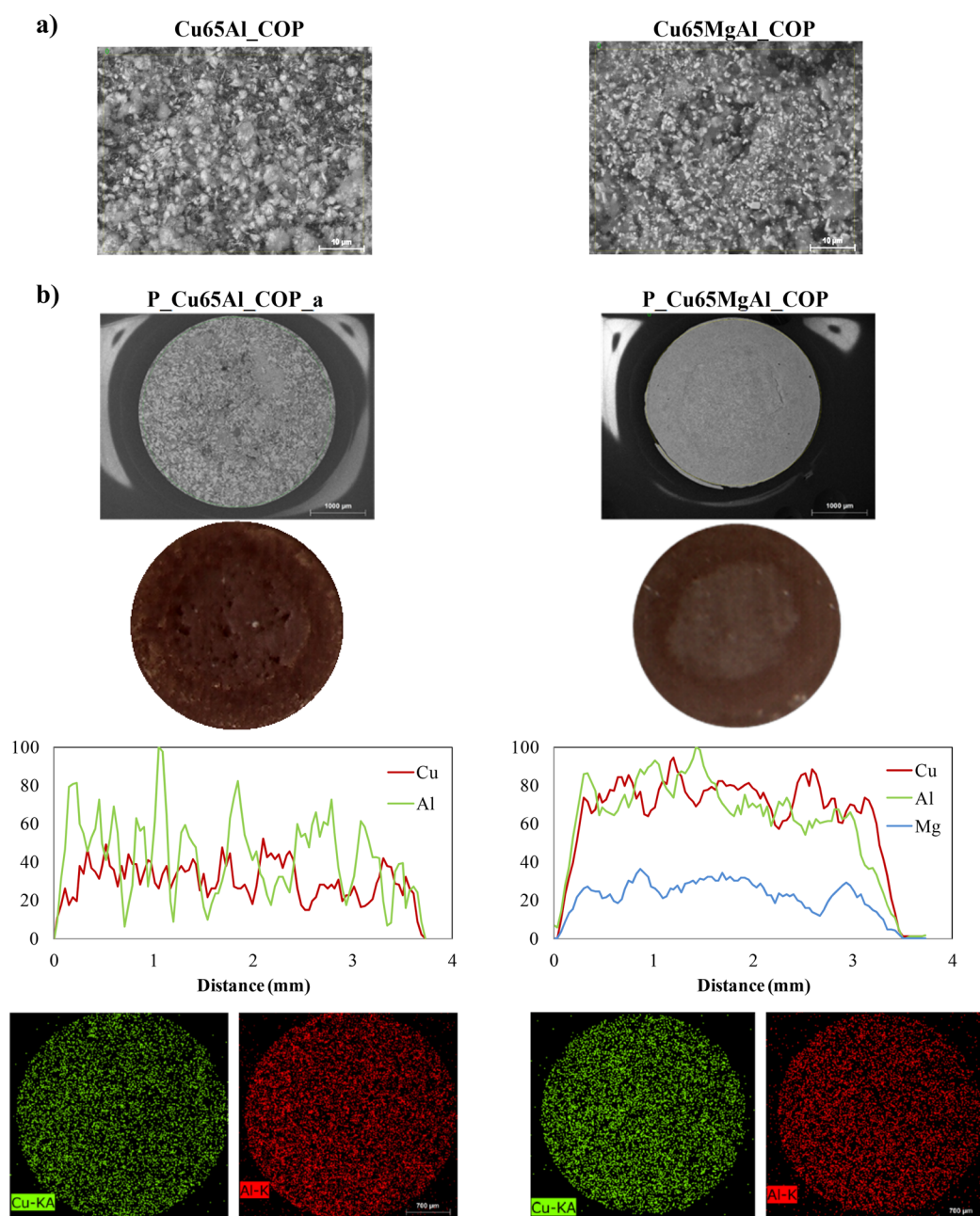


Figure 6. (a) SEM images for fresh selected materials in powder form. (b) SEM and EDX analysis for fresh pellets: SEM images (first row), photographs (second row), and EDX figures (third row).

In contrast, the COP material oxidation curve is almost unaltered with respect to cycle 20. Focusing on materials that use MgAl_2O_4 as support, materials with Cu contents up to 65% wt presented almost identical conversion curves at cycles 20 and 100, while the material with the highest Cu load (70% wt) presented a slight decrease in OTC. Also its oxidation conversion curve at cycle 100 presented an important decrease in reaction rate for conversions higher than 0.85. With respect to materials supported on ZrO_2 , and in line with the data from Figure 4 for ZrO_2 materials, it can be observed that the material with the highest Cu load presented an oxidation conversion curve with a very slow reaction rate from the initial cycles, and as the number of reaction cycles proceeded, only the material with Cu contents below 50% wt maintained the reactivity.

Figure 5b shows the reduction conversion curves of different materials grouped by material support. During the first minute

of these curves, a pure N_2 stream was fed to the TGA. A practically negligible loss in the weight of the samples is observed in this period, which means that the CLOU effect is avoided under the operating conditions. After the first minute, a stream with 20 vol % of H_2 in N_2 was passed through the sample and very similar reduction conversion curves were obtained for all materials despite its support or synthesis method, achieving total conversion in less than 1 min. However, in the case of the materials onto Al_2O_3 prepared by SD, in agreement with the results obtained on the oxidation reaction curves, the reduction reaction rate was a bit slower than for the materials onto Al_2O_3 prepared by other synthesis routes.

On view of the characterization results and the experimental data from Figure 4 and the experimental curves presented in Figure 5, it seems that the materials onto Al_2O_3 and MgAl_2O_4 with Cu contents between 60 to 65% wt could be suitable for

Table 2. Characteristics of Pellets Supported on Al₂O₃ and MgAl₂O₄ Made from the Selected Powdered Materials^a

reference	origin material	ρ (kg m ⁻³)	%wt Cu	ϵ (%)	OTC (mgO mg solid ⁻¹)
P_Cu65Al_COP_a	Cu65Al_COP	2300	59.4	48	0.149
P_Cu65Al_COP_b	Cu65Al_COP	2900	57.5		0.143
P_Cu65Al_COP_c	Cu65Al_COP	2540	58.8		0.148
P_Cu70MgAl_COP	Cu70MgAl_COP	2160	69.0		0.174
P_Cu65MgAl_COP	Cu65MgAl_COP	2260	65.0	43	0.160

^aThe dimensions of the pellets are diameter = height = 3.3×10^{-3} m for the pellets onto Al₂O₃ and diameter = height = 3.0×10^{-3} m for the pellets onto MgAl₂O₄.

the Ca/Cu process in terms of chemical stability. At this point, the materials supported onto ZrO₂ were discarded from further study as the development of suitable CuO-based materials onto this support should be investigated at lower calcination temperatures during synthesis in order to obtain the structure t-ZrO₂. However, the Ca/Cu looping process takes place at high temperatures, and therefore, the formation of m-ZrO₂ during operation would also be possible, so the use of this support in this kind of process should be avoided. Moreover, the Cu load that would allow for a stable material on ZrO₂ with the current m-ZrO₂ structure in the material would introduce an excessive inert fraction in the reactors which would negatively affect the process energy balances.⁹

All the materials were examined after testing in the TGA to observe any sign of agglomeration caused by the redox cycles. In this way, the samples onto Al₂O₃ and MgAl₂O₄ prepared by COP were not affected in any case by agglomeration phenomena. On the other hand, the samples synthesized by MM tended to form an external hard layer that was breakable, but in contrast, high agglomeration was observed in SD and DP samples after the reduction/oxidation cycles.

In view of the experimental results obtained at this point, COP has been selected as a suitable route to produce materials with the best long-term performance. Thereby, the materials with Cu loads around 65% wt either onto Al₂O₃ or MgAl₂O₄ were the COP materials with the highest Cu content that also presented high chemical stability.

In Figure 6a, the SEM images of fresh samples of the selected CuO-based materials in powder form are shown on a scale of 10 μ m. The SEM analysis carried out to the selected samples with Cu loads around 65% wt in oxidized form showed that there is a homogeneous dispersion of CuO on to the inert support in both solids. The light areas of SEM images are related with the presence of Cu, and the dark gray zones indicate the presence of Al and/or Mg. It can be appreciated in the figure that copper particles were a bit smaller than the particles of the material used as support. Regardless of the support used, the MgAl₂O₄ material showed substantially smaller particles than the Al₂O₃. Finally, both materials presented a homogeneous dispersion of the compounds throughout all the sample.

3.2.2. Materials in Pellet Form. The materials selected in powder form as optimal candidates for the Ca/Cu looping process were pelletized in order to analyze their mechanical stability. In addition, the Cu material with the highest Cu load (70% wt) onto MgAl₂O₄ was also pelletized to determine the limit of Cu load that can reach this type of material. In this way, three types of pellets (P_Cu65Al_COPa, P_Cu65Al_COPb, and P_Cu65Al_COPc) were prepared from the Cu65Al_COP powder, whose main difference was the pellet density. Small quantities of a material used as a binder were incorporated during the preparation of the pellets onto Al₂O₃, and therefore, the Cu content in these pellets decreased a bit (Cu load around 60% wt)

with respect to the pellets supported on to MgAl₂O₄ (without binder material). In addition, pellets from the Cu65MgAl_COP and Cu70MgAl_COP materials were also prepared (P_Cu65MgAl_COP and P_Cu70MgAl_COP). Table 2 details the main characteristics of the pellets.

The materials were cut, and the cross section was analyzed by SEM-EDX to determine their homogeneity. Figure 6b shows an example of the SEM images, photographs, and EDX figures obtained for the two different pellets produced with different supports (P_Cu65Al_COP and P_Cu65MgAl_COP). The EDX applied to the pellets diameter showed a homogeneous dispersion of the Cu²⁺, Al³⁺, and Mg²⁺ ions when present. In the mapping obtained by EDX to the Cu and Al elements individually, a uniform distribution of the elements throughout both pellets can be appreciated.

Following a similar procedure as done for the materials in powder form, the evolution of pellets oxygen transport capacity with the number of reaction cycles was assessed in the TGA apparatus described in the Experimental Section. Figure 7a (left) shows the evolution of OTC (mg O/mg oxidized material) during more than 150 reaction cycles of the COP materials with 65% wt of Cu load on to Al₂O₃ and MgAl₂O₄. According to the figure, both materials presented highly stable oxygen transport capacity with maximum losses of 1% of OTC in the last cycles.

It must be highlighted that the materials in pellet form showed similar OTC values to the powders, which means that all the Cu remains active during the oxidation and reduction reactions and there is no formation of inaccessible sites of copper inside the pellet along the cycles. In the case of the OTC of the pellet onto Al₂O₃, the value has been slightly reduced with respect to the pellet onto MgAl₂O₄ due to the addition of small quantities of binder as has been mentioned in the previous paragraphs.

With regard to the oxidation conversion curves of the pellets supported on Al₂O₃ synthesized by JM for cycles 50 and 100 [Figure 7 (a, right)], it can be observed that all the pellets reach complete conversion in less than 4 min, but slight differences on the slope of the curves among the materials can be appreciated. These differences are more relevant during the 50th cycle being the P_Cu65Al_COP_b which presents the smaller slope followed by P_Cu65Al_COP_c. In addition, these pellets that have the greatest values of density presented slightly slower reaction rates at the initial cycles which could be due to the decrease in porosity of these materials and therefore the slightly greater difficulty of the O₂ to access the Cu active sites.

However, it can be observed that the slope of the oxidation conversion of the three pellets is practically the same in the 100th cycle, which means that the oxygen is able to easily access inside the pellet as long as the cycles proceed. As well as the reduction conversion curves of the materials in powder form, no remarkable differences were detected among materials in the

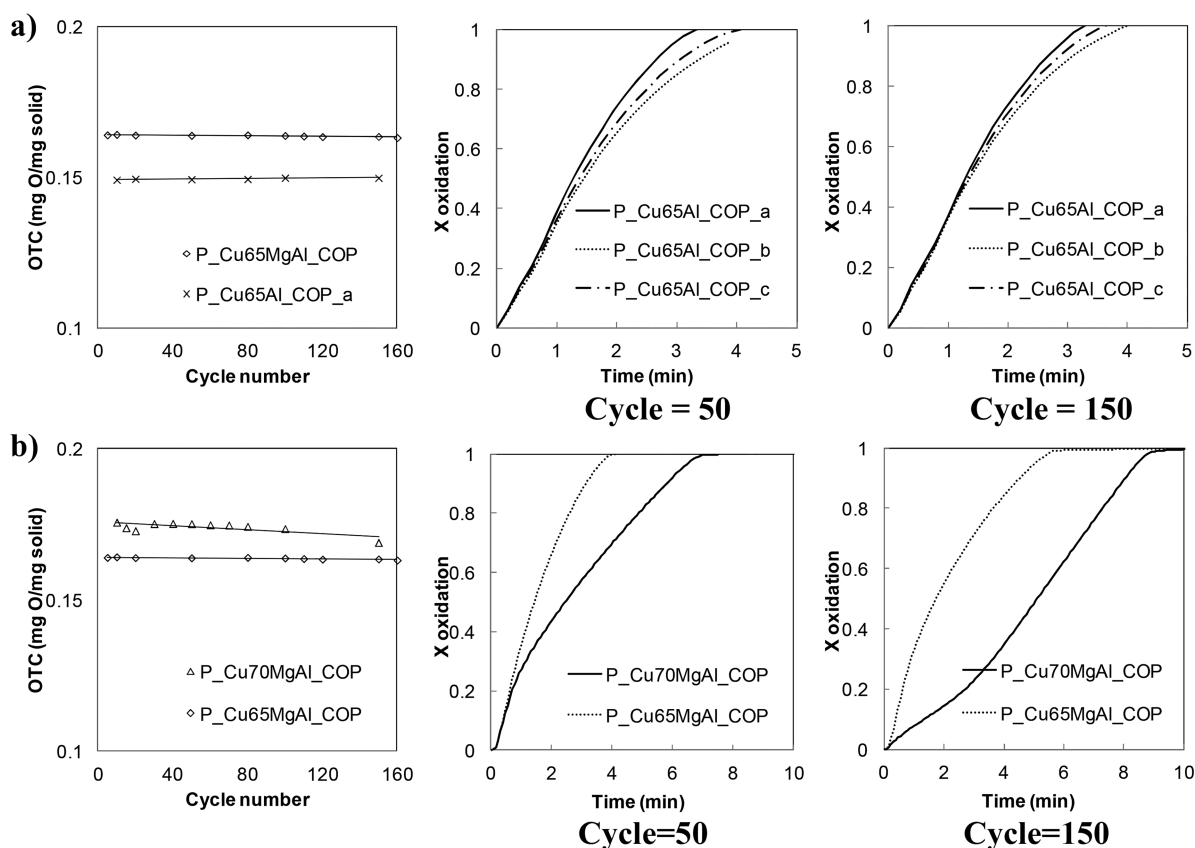


Figure 7. (a) (Left) OTC for pellets with Cu load around 65% wt on to Al_2O_3 and MgAl_2O_4 during approximately 150 oxidation–reduction cycles. (Right) Oxidation curves for pellets with different characteristics made from the powdered material Cu65Al_COP with 20 vol % O_2 at 870 °C (cycles = 50 and 100). (b) (Left) OTC for pellets on to MgAl_2O_4 with 65% wt and 70% wt during approximately 150 oxidation–reduction cycles. (Right) Oxidation curves for CuO– Al_2O_3 and CuO– MgAl_2O_4 pellets with 20 vol % O_2 at 870 °C: (left) cycle = 50, (right) cycle = 150.

reduction curves of the pellets as these curves were highly repetitive in terms of the number of cycles and the reduction occurred very fast.

In view of the results obtained for the chemical stability of the pellets with 65% wt onto Al_2O_3 , a similar study was carried out for the pellet with 65% wt onto MgAl_2O_4 . Besides, the mechanical stability of the material with 70% wt onto MgAl_2O_4 was tested. Figure 7 (b, left) shows the evolution of OTC (mg O/mg oxidized material) during more than 150 reaction cycles of the COP materials with 65 and 70% wt of Cu load onto MgAl_2O_4 . In accordance with this figure, the OTC of the pellet with 65% wt of Cu load remained highly stable along 150 cycles. However, the loss in the OTC in the pellet with 70% wt of Cu can be clearly appreciated, and it descends slowly and progressively from cycle 1 to cycle 150. Then, there seems to be a limit in Cu content to obtain highly stable materials, and this limit has been found around 70% wt of Cu load for the Al_2O_3 and MgAl_2O_4 supports. It seems that an increase of up to 70% wt of the Cu load in the material results in a non-homogeneous mixture between the different phases present in the material. This aspect together with the decrease in hardness of the pellet due to the reduction of spinel content,⁸⁷ which is required in a certain proportion since it allows the improvement of the mechanical properties of the pellet, makes it so that there is a maximum Cu load in the materials that should not be exceeded to develop highly stable materials.

Finally, an additional study was carried out in order to analyze the mechanical strength of several pellets after cycles in oxidized and reduced conditions. Three pellets made from the

powdered material synthesized by COP and supported on Al_2O_3 with 65 wt % of Cu load, but with different physical properties (P_Cu65Al_COP_a, P_Cu65Al_COP_b and P_Cu65Al_COP_c), were tested in a Shimpo Dynamometer to determine the horizontal crushing strength after several number of cycles (10, 50, 75, 100, 200), both in oxidized and reduced forms. In Figure 8a, the values of horizontal crushing strength (HCS) of oxidized and reduced pellets tested for different redox cycles are plotted.

The oxidized pellets followed a progressive trend of increase in strength during the first 35–45 cycles, achieving values of HCS up to 55 N in all cases. After this period, during the cycles 60–100, two pellets (P_CuAl_COP_b and P_CuAl_COP_c) lose strength until values around 60 N and others keep similar values during these cycles (P_CuAl_COP_a). In this way, the pellet P_Cu65Al_b, that is the material with the highest density, showed the highest increase in strength (until 80 N approximately); however, the prompt drop in HCS was also produced in oxidized and reduced forms.

On the other hand, the reduced pellets were initially harder than the oxidized, and although the pellet with the greater density showed a rapid drop, the other pellets kept similar values of HCS for 80 cycles.

Therefore, the pellet with the lowest density (P_Cu65Al_COP_a) presented the best mechanical behavior in multiple cycles. The HCS values for both oxidized and reduced pellet of P_Cu65Al_COP_a after 175 cycles are reported in Figure 8b. As can be concluded by this study, the pellet with the lowest density is associated also with the highest porosity value which

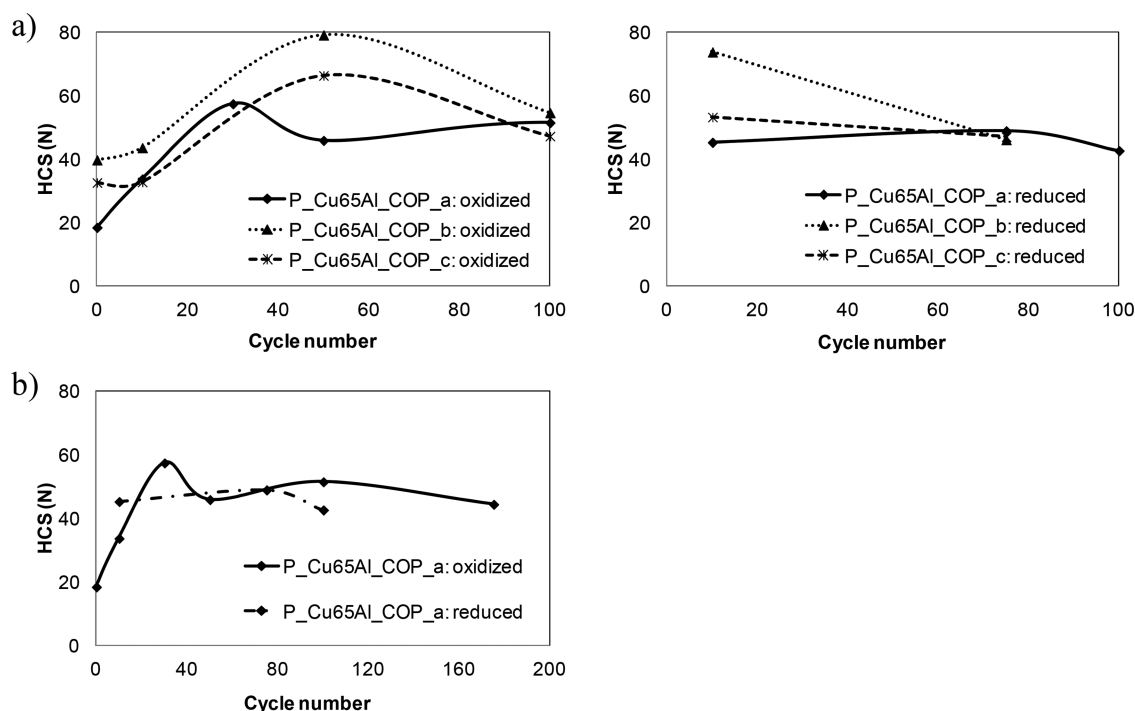


Figure 8. (a) Horizontal crushing strength in 100 cycles of oxidized pellets (left) and reduced pellets (right). (b) Horizontal crushing strength in oxidized and reduced pellets of S0397-1047-2 along 175 cycles.

would decrease the thermal shock resistance produced during cycles. It is also interesting to highlight that the HCS values of this pellet during the course of the cycles in oxidized and reduced forms were very similar, which is a very important aspect in order to develop materials with high mechanical resistance to oxidizing and reducing conditions at high temperature.

4. CONCLUSIONS

Materials with Cu contents between 48% wt to 75% wt supported onto Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , and ZrO_2 were synthesized by SP, COP, DEP, and MM. Highly stable materials with Cu loads around 65% wt onto Al_2O_3 and MgAl_2O_4 has been obtained by COP. The results confirmed a good dispersion between the active phase and the support in both, materials in powder and pellet form. It is essential not to exceed the amount of boundary copper that the material is capable of containing in order to obtain a good dispersion of the different phases inside the material as an increase until 70% wt of Cu in pellets meant a marked decrease in oxidation reaction rate after cycles. On the other hand, materials onto ZrO_2 with similar Cu content by COP showed a progressive loss in oxygen transport capacities from the first cycles, which has been associated with the formation of monoclinic ZrO_2 . On the other hand, SD and DP were not suitable routes for this kind of material as materials by SD presented low specific surface areas and the DP method resulted in materials with very large CuO crystals.

The evolution of the OTC of the selected materials in powder form was fairly stable along 100 reduction/oxidation cycles. In the same way, the mechanical stability of the pellets during 150 cycles has been successfully confirmed and the oxygen transport capacity was evaluated finding a maximum loss of 1% of OTC in the last cycles. Similar HCS values and no agglomeration signs along multiple cycles were found for the pellets, which is a very important result since the point of view of the mechanical stability and therefore these pellets are suitable

candidates for the Ca/Cu process. Moreover, the scaling up of the coprecipitation procedure would not present too many difficulties because of the simplicity of the equipment and the good homogeneity obtained by this method.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Tel.: +34 976733977. Fax: +34 976733318. E-mail: ldiezmartin@icb.csic.es.

ORCID

Laura Díez-Martín: [0000-0001-9791-1326](https://orcid.org/0000-0001-9791-1326)

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work acknowledges the support by European Union Seventh Frame Programme FP7 under Grant n° 608512 (ASCENT Project). L. Díez-Martín acknowledges the FPI fellowship (ENE 2012-37936-CO2-01 and BES-2013-064616 financed by MINECO).

REFERENCES

- (1) IEA. *Hydrogen and Fuel Cells*; I. Publications (Ed.) Technology Roadmap: Paris, France, 2015.
- (2) IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. *Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H., Loos, M., Meyer, L., Eds.; Cambridge University Press, 2005; Vol. 442.
- (3) *CO2 Emissions from Fuel Combustion*; IEA: Paris, France, 2017.
- (4) Ruether, J.; Ramezan, M.; Grol, E. *Life-Cycle Analysis of Greenhouse Gas Emissions for Hydrogen Fuel Production in the United States from LNG and Coal*; DOE/NETL-2006/1227; National Energy Technology Laboratory, 2005.
- (5) Damen, K.; Troost, M. v.; Faaij, A.; Turkenburg, W. A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO2 capture and storage. Part A: Review and selection of promising

conversion and capture technologies. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2006**, *32*, 215–246.

(6) Kumar, A.; Edgar, T. F.; Baldea, M. Multi-resolution model of an industrial hydrogen plant for plantwide operational optimization with non-uniform steam-methane reformer temperature field. *Comput. Chem. Eng.* **2017**, *107*, 271–283.

(7) Abanades, J. C.; Murillo, R.; Fernandez, J. R.; Grasa, G.; Martínez, I. New CO₂ Capture Process for Hydrogen Production Combining Ca and Cu Chemical Loops. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 6901–6904.

(8) Harrison, D. P. Sorption-Enhanced Hydrogen Production: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 6486–6501.

(9) Fernández, J. R.; Abanades, J. C.; Murillo, R.; Grasa, G. Conceptual design of a hydrogen production process from natural gas with CO₂ capture using a Ca–Cu chemical loop. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2012**, *6*, 126–141.

(10) Weimer, T.; Berger, R.; Hawthorne, C.; Abanades, J. C. Lime enhanced gasification of solid fuels: Examination of a process for simultaneous hydrogen production and CO₂ capture. *Fuel* **2008**, *87*, 1678–1686.

(11) Meyer, J.; Mastin, J.; Bjørnebolev, T.-K.; Ryberg, T.; Eldrup, N. Techno-economical study of the Zero Emission Gas power concept. *Energy Procedia* **2011**, *4*, 1949–1956.

(12) Junk, M.; Reitz, M.; Ströhle, J.; Epple, B. Thermodynamic Evaluation and Cold Flow Model Testing of an Indirectly Heated Carbonate Looping Process. *Chem. Eng. Technol.* **2013**, *36*, 1479–1487.

(13) Fernández, J. R.; Abanades, J. C. CO₂ capture from the calcination of CaCO₃ using iron oxide as heat carrier. *J. Cleaner Prod.* **2016**, *112*, 1211–1217.

(14) Rodríguez, N.; Alonso, M.; Grasa, G.; Abanades, J. C. Process for Capturing CO₂ Arising from the Calcination of the CaCO₃ Used in Cement Manufacture. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 6980–6984.

(15) Wolf, J.; Yan, J. Parametric study of chemical looping combustion for tri-generation of hydrogen, heat, and electrical power with CO₂ capture. *Int. J. Energy Res.* **2005**, *29*, 739–753.

(16) Abanades, J. C.; Murillo, V. R. Method for recovering CO₂ by means of CaO and the exothermic reduction of a solid; PCT/ES2010/070585; 2009.

(17) Boot-Handford, M. E.; Abanades, J. C.; Anthony, E. J.; Blunt, M. J.; Brandani, S.; Mac Dowell, N.; Fernandez, J. R.; Ferrari, M.-C.; Gross, R.; Hallett, J. P.; Haszeldine, R. S.; Heptonstall, P.; Lyngfelt, A.; Makuch, Z.; Mangano, E.; Porter, R. T. J.; Pourkashanian, M.; Rochelle, G. T.; Shah, N.; Yao, J. G.; Fennell, P. S. Carbon capture and storage update. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 130–189.

(18) Rostrup-Nielsen, J. R.; Sehested, J.; Nørskov, J. K. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming. *Adv. Catal.* **2002**, *47*, 65–139.

(19) Meerman, J. C.; Hamborg, E. S.; van Keulen, T.; Ramírez, A.; Turkenburg, W. C.; Faaij, A. P. C. Techno-economic assessment of CO₂ capture at steam methane reforming facilities using commercially available technology. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2012**, *9*, 160–171.

(20) Martínez, I.; Romano, M. C.; Chiesa, P.; Grasa, G.; Murillo, R. Hydrogen production through sorption enhanced steam reforming of natural gas: Thermodynamic plant assessment. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 15180–15199.

(21) Martínez, I.; Romano, M. C.; Fernández, J. R.; Chiesa, P.; Murillo, R.; Abanades, J. C. Process design of a hydrogen production plant from natural gas with CO₂ capture based on a novel Ca/Cu chemical loop. *Appl. Energy* **2014**, *114*, 192–208.

(22) Fernández, J. R.; Alarcón, J. M.; Abanades, J. C. Investigation of a Fixed-Bed Reactor for the Calcination of CaCO₃ by the Simultaneous Reduction of CuO with a Fuel Gas. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 5128–5132.

(23) Fernández, J. R.; Abanades, J. C.; Murillo, R. Modeling of sorption enhanced steam methane reforming in an adiabatic fixed bed reactor. *Chem. Eng. Sci.* **2012**, *84*, 1–11.

(24) Fernández, J. R.; Abanades, J. C.; Grasa, G. Modeling of sorption enhanced steam methane reforming—Part II: Simulation

within a novel Ca/Cu chemical loop process for hydrogen production. *Chem. Eng. Sci.* **2012**, *84*, 12–20.

(25) Fernandez, J. R.; Abanades, J. C.; Murillo, R. Modeling of Cu oxidation in an adiabatic fixed-bed reactor with N₂ recycling. *Appl. Energy* **2014**, *113*, 1945–1951.

(26) Martini, M.; van den Berg, A.; Gallucci, F.; van Sint Annaland, M. Investigation of the process operability windows for Ca–Cu looping for hydrogen production with CO₂ capture. *Chem. Eng. J.* **2016**, *303*, 73–88.

(27) Fernández, J. R.; Abanades, J. C. Optimized design and operation strategy of a CaCu chemical looping process for hydrogen production. *Chem. Eng. Sci.* **2017**, *166*, 144–160.

(28) Grasa, G.; Navarro, M. V.; López, J. M.; Díez-Martín, L.; Fernández, J. R.; Murillo, R. Validation of the H₂ production stage via SER under relevant conditions for the Ca/Cu reforming process practical application. *Chem. Eng. J.* **2017**, *324*, 266–278.

(29) Manovic, V.; Anthony, E. J. Integration of Calcium and Chemical Looping Combustion using Composite CaO/CuO-Based Materials. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 10750–10756.

(30) Manovic, V.; Wu, Y.; He, I.; Anthony, E. J. Core-in-Shell CaO/CuO-Based Composite for CO₂ Capture. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 12384–12391.

(31) Rahman, R. A.; Mehrani, P.; Lu, D. Y.; Anthony, E. J.; Macchi, A. Investigating the Use of CaO/CuO Sorbents for in Situ CO₂ Capture in a Biomass Gasifier. *Energy Fuels* **2015**, *29*, 3808–3819.

(32) Qin, C.; Yin, J.; Liu, W.; An, H.; Feng, B. Behavior of CaO/CuO Based Composite in a Combined Calcium and Copper Chemical Looping Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 12274–12281.

(33) Kierzkowska, A. M.; Muller, C. R. Development of calcium-based, copper-functionalised CO₂ sorbents to integrate chemical looping combustion into calcium looping. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6061–6065.

(34) Ridha, F. N.; Lu, D.; Macchi, A.; Hughes, R. W. Combined calcium looping and chemical looping combustion cycles with CaO–CuO pellets in a fixed bed reactor. *Fuel* **2015**, *153*, 202–209.

(35) Satrio, J. A.; Shanks, B. H.; Wheelock, T. D. Development of a Novel Combined Catalyst and Sorbent for Hydrocarbon Reforming. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 3901–3911.

(36) Satrio, J. A.; Shanks, B. H.; Wheelock, T. D. A Combined Catalyst and Sorbent for Enhancing Hydrogen Production from Coal or Biomass. *Energy Fuels* **2007**, *21*, 322–326.

(37) Martavaltzi, C. S.; Lemonidou, A. A. Hydrogen production via sorption enhanced reforming of methane: Development of a novel hybrid material—reforming catalyst and CO₂ sorbent. *Chem. Eng. Sci.* **2010**, *65*, 4134–4140.

(38) Chanburanasiri, N.; Ribeiro, A. M.; Rodrigues, A. E.; Arpornwichanop, A.; Laosiripojana, N.; Praserttham, P.; Assabumrungrat, S. Hydrogen Production via Sorption Enhanced Steam Methane Reforming Process Using Ni/CaO Multifunctional Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 13662–13671.

(39) García-Lario, A. L.; Grasa, G. S.; Murillo, R. Performance of a combined CaO-based sorbent and catalyst on H₂ production, via sorption enhanced methane steam reforming. *Chem. Eng. J.* **2015**, *264*, 697–705.

(40) de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Adánez, J.; Gayán, P.; Abad, A.; Corbella, B. M.; María Palacios, J. Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel* **2004**, *83*, 1749–1757.

(41) de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; Celaya, J.; Palacios, J. M.; Adánez, J. Operation of a 10 kW_{th} chemical-looping combustor during 200 h with a CuO–Al₂O₃ oxygen carrier. *Fuel* **2007**, *86*, 036–1045.

(42) Gayán, P.; Forero, C. R.; Abad, A.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Adánez, J. Effect of support on the behavior of Cu-based oxygen carriers during long-term CLC operation at temperatures above 1073 K. *Energy Fuels* **2011**, *25*, 1316–1326.

(43) CaO, Y.; Cheng, Z. X.; Meng, L.; Riley, J. T.; Pan, W. P. Reduction of solid oxygen carrier (CuO) by solid fuel (coal) in

chemical looping combustion. *Prepr. Symp.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* **2005**, *50*, 99–102.

(44) Roux, S.; Bensakhria, A.; Antonini, G. Study and improvement of the regeneration of metallic oxides used as oxygen carriers for a new combustion process. *Int. J. Chem. React. Eng.* **2006**, *4*, 10.2202/1542-6580.1300.

(45) Tian, H.; Chaudhari, K.; Simonyi, T.; Poston, J.; Liu, T.; Sanders, T.; Vesper, G.; Siriwardane, R. Chemical-looping Combustion of Coal-derived Synthesis Gas Over Copper Oxide Oxygen Carriers. *Energy Fuels* **2008**, *22*, 3744–3755.

(46) Siriwardane, R.; Tian, H.; Richards, G.; Simonyi, T.; Poston, J. Chemical-Looping Combustion of Coal with Metal Oxide Oxygen Carriers. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 3885–3892.

(47) Rubel, A.; Liu, K.; Neathery, J.; Taulbee, D. Oxygen carriers for chemical looping combustion of solid fuels. *Fuel* **2009**, *88*, 876–884.

(48) Abad, A.; Adánez, J.; García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Gayán, P. Modeling of the chemical-looping combustion of methane using a Cu-based oxygen-carrier. *Combust. Flame* **2010**, *157*, 602–615.

(49) Arjmand, M.; Azad, A.-M.; Leion, H.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A. Evaluation of CuAl₂O₄ as an Oxygen Carrier in Chemical-Looping Combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 13924–13934.

(50) Imtiaz, Q.; Kierzkowska, A. M.; Müller, C. R. Coprecipitated, Copper-Based, Alumina-Stabilized Materials for Carbon Dioxide Capture by Chemical Looping Combustion. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1610–1618.

(51) Song, Q.; Liu, W.; Bohn, C. D.; Harper, R. N.; Sivaniah, E.; Scott, S. A.; Dennis, J. S. A high performance oxygen storage material for chemical looping processes with CO₂ capture. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 288–298.

(52) Imtiaz, Q.; Kurlov, A.; Rupp, J. L. M.; Müller, C. R. Highly Efficient Oxygen-Storage Material with Intrinsic Coke Resistance for Chemical Looping Combustion-Based CO₂ Capture. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 2055–2065.

(53) Gayán, P.; Adánez-Rubio, I.; Abad, A.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Adánez, J. Development of Cu-based oxygen carriers for Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU) process. *Fuel* **2012**, *96*, 226–238.

(54) Rydén, M.; Jing, D.; Källén, M.; Leion, H.; Lyngfelt, A.; Mattisson, T. CuO-Based Oxygen-Carrier Particles for Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling – Experiments in Batch Reactor and in Continuous Operation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 6255–6267.

(55) Adánez-Rubio, I.; Gayán, P.; García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Adánez, J.; Abad, A. Development of CuO-based oxygen-carrier materials suitable for Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU) process. *Energy Procedia* **2011**, *4*, 417–424.

(56) Mattisson, T.; Lyngfelt, A.; Leion, H. Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2009**, *3*, 11–19.

(57) Adánez-Rubio, I. G. P.; Abad, A.; García-Labiano, F.; de Diego, L. F.; Adánez, J. CO₂ capture in coal combustion by chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) with a Cu-based oxygen carrier. *5th International Conference on Clean Coal Technologies (CCT2011)*, Zaragoza, Spain, 2011.

(58) Imtiaz, Q.; Broda, M.; Müller, C. R. Structure–property relationship of co-precipitated Cu-rich, Al₂O₃- or MgAl₂O₄-stabilized oxygen carriers for chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU). *Appl. Energy* **2014**, *119*, 557–565.

(59) Arjmand, M.; Leion, H.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A. ZrO₂-Supported CuO Oxygen Carriers for Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU). *Energy Procedia* **2013**, *37*, 550–559.

(60) Zafar, Q.; Mattisson, T.; Gevert, B. Redox Investigation of Some Oxides of Transition-State Metals Ni, Cu, Fe, and Mn Supported on SiO₂ and MgAl₂O₄. *Energy Fuels* **2006**, *20*, 34–44.

(61) Zafar, Q.; Mattisson, T.; Gevert, B. Integrated Hydrogen and Power Production with CO₂ Capture Using Chemical-Looping Reforming/Redox Reactivity of Particles of CuO, Mn₂O₃, NiO, and Fe₂O₃ Using SiO₂ as a Support. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 3485–3496.

(62) García-Lario, A. L.; Martínez, I.; Murillo, R.; Grasa, G.; Fernández, J. R.; Abanades, J. C. Reduction Kinetics of a High Load Cu-based Pellet Suitable for Ca/Cu Chemical Loops. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 1481–1490.

(63) Lyngfelt, A.; Linderholm, C. Chemical-Looping Combustion of Solid Fuels – Status and Recent Progress. *Energy Procedia* **2017**, *114*, 371–386.

(64) Adánez, J.; de Diego, L. F.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; Abad, A.; Palacios, J. M. Selection of Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion. *Energy Fuels* **2004**, *18*, 371–377.

(65) Adánez, J.; Abad, A.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; de Diego, L. F. Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2012**, *38*, 215–282.

(66) Arjmand, M.; Azad, A.-M.; Leion, H.; Lyngfelt, A.; Mattisson, T. Prospects of Al₂O₃ and MgAl₂O₄-Supported CuO Oxygen Carriers in Chemical-Looping Combustion (CLC) and Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU). *Energy Fuels* **2011**, *25*, 5493–5502.

(67) Chuang, S. Y.; Dennis, J. S.; Hayhurst, A. N.; Scott, S. A. Development and performance of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Combust. Flame* **2008**, *154*, 109–121.

(68) Imtiaz, Q.; Kierzkowska, A. M.; Broda, M.; Müller, C. R. Synthesis of Cu-Rich, Al₂O₃-Stabilized Oxygen Carriers Using a Coprecipitation Technique: Redox and Carbon Formation Characteristics. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 3561–3566.

(69) Hu, W.; Donat, F.; Scott, S. A.; Dennis, J. S. The interaction between CuO and Al₂O₃ and the reactivity of copper aluminates below 1000 °C and their implication on the use of the Cu-Al-O system for oxygen storage and production. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 113016–113024.

(70) Arjmand, M.; Leion, H.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A. ZrO₂-Supported CuO Oxygen Carriers for Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU). *Energy Procedia* **2013**, *37*, 550–559.

(71) Hedayati, A.; Azad, A.-M.; Rydén, M.; Leion, H.; Mattisson, T. Evaluation of Novel Ceria-Supported Metal Oxides As Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 12796–12806.

(72) Gombac, V.; Sordelli, L.; Montini, T.; Delgado, J. J.; Adamski, A.; Adami, G.; Cargnello, M.; Bernal, S.; Fornasiero, P. CuOx–TiO₂ Photocatalysts for H₂ Production from Ethanol and Glycerol Solutions. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 3916–3925.

(73) Rydén, M.; Lyngfelt, A.; Mattisson, T.; Chen, D.; Holmen, A.; Bjørgum, E. Novel oxygen-carrier materials for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming; La_xSr_{1–x}Fe_yCo_{1–y}O_{3–δ} perovskites and mixed-metal oxides of NiO, Fe₂O₃ and Mn₃O₄. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2008**, *2*, 21–36.

(74) Hu, C.-Y.; Shih, K.; Leckie, J. O. Formation of copper aluminate spinel and cuprous aluminate delafossite to thermally stabilize simulated copper-laden sludge. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *181*, 399–404.

(75) Jacob, K.; Alcock, C. B. Thermodynamics of CuAlO₂ and CuAl₂O₄ and Phase Equilibria in the System Copper(I) Oxide-Copper(II) Oxide-Aluminum Oxide. *J. Am. Ceram. Soc.* **1975**, *58*, 192–195.

(76) McCullough, J. D.; Trueblood, K. N. The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO₂). *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 507–511.

(77) Chevalier, J.; Gremillard, L.; Virkar, A. V.; Clarke, D. R. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends. *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, *92*, 1901–1920.

(78) Zhao, Y.; Tao, K.; Lin Wan, H. Effect of zirconia phase on the reduction behaviour of highly dispersed zirconia-supported copper oxide. *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 249–252.

(79) Platt, P.; Frankel, P.; Gass, M.; Howells, R.; Preuss, M. Finite element analysis of the tetragonal to monoclinic phase transformation during oxidation of zirconium alloys. *J. Nucl. Mater.* **2014**, *454*, 290–297.

(80) Liu, Z.; Amiridis, M. D.; Chen, Y. Characterization of CuO Supported on Tetragonal ZrO₂ Catalysts for N₂O Decomposition to N₂. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1251–1255.

(81) Águila, G.; Gracia, F.; Cortés, J.; Araya, P. Effect of copper species and the presence of reaction products on the activity of

methane oxidation on supported CuO catalysts. *Appl. Catal., B* **2008**, 77, 325–338.

(82) Ma, T.-Y.; Yuan, Z.-Y. Gold and CuO nanocatalysts supported on hierarchical structured Ce-doped titanias for low temperature CO oxidation. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2010**, 175, 575–579.

(83) Liu, Y.; Guo, L.; Zhao, D.; Li, X.; Gao, Z.; Ding, T.; Tian, Y.; Jiang, Z. Enhanced activity of CuO/K₂CO₃/MgAl₂O₄ catalyst for lean NO_x storage and reduction at high temperatures. *RSC Adv.* **2017**, 7, 27405–27414.

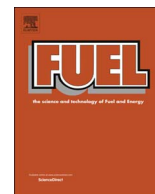
(84) Yao, C.-Z.; Wang, L.-C.; Liu, Y.-M.; Wu, G.-S.; Cao, Y.; Dai, W.-L.; He, H.-Y.; Fan, K.-N. Effect of preparation method on the hydrogen production from methanol steam reforming over binary Cu/ZrO₂ catalysts. *Appl. Catal., A* **2006**, 297, 151–158.

(85) Pakharukova, V. P.; Moroz, E. M.; Zyuzin, D. A.; Ishchenko, A. V.; Dolgikh, L. Y.; Strizhak, P. E. Structure of Copper Oxide Species Supported on Monoclinic Zirconia. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 28828–28835.

(86) Wang, Y.; Caruso, R. A. Preparation and characterization of CuO-ZrO₂ nanopowders. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1442–1445.

(87) Ganesh, I. A review on magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel: synthesis, processing and applications. *Int. Mater. Rev.* **2013**, 58, 63–112.

PUBLICACIÓN II



Full Length Article

Determination of the oxidation kinetics of high loaded CuO-based materials under suitable conditions for the Ca/Cu H₂ production process

L. Díez-Martín^{a,*}, G. Grasa^a, R. Murillo^a, M. Martini^b, F. Gallucci^b, M. van Sint Annaland^b

^a Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

^b Eindhoven University of Technology, P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands

ARTICLE INFO

Keywords:

Ca/Cu looping process
CuO-based materials
Cu oxidation kinetics
Pressure effect

ABSTRACT

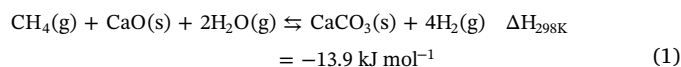
In this work, the oxidation reaction of high loaded CuO-based materials was investigated under atmospheric and pressurized conditions. The oxygen transport capacity of the materials was firstly tested in the TGA and no losses greater than 5% were observed along 100 oxidation/reduction cycles. The kinetic parameters governing the oxidation reactions of the selected CuO-based materials were determined using a shrinking core model with chemical reaction control. The experimental results suggested that a SCM with chemical reaction control is able to predict the oxidation conversion of high loaded CuO-based materials in powder and pellet form. On the other hand, the effect of total pressure on materials reactivity was analyzed. The kinetic parameters obtained under atmospheric conditions were applied to fit the experimental data obtained under pressurized conditions. The results confirmed that the pressure has not an important effect on the oxidation kinetics of high loaded CuO-based materials and the parameters obtained at atmospheric pressure can be applied to study the oxidation under pressurized conditions.

1. Introduction

It is nowadays generally accepted that a reduction of anthropogenic greenhouse gas emissions is necessary in a short period of time to limit the human influence on the climate change. CO₂ capture and sequestration has been accepted as an appropriate strategy to decrease emissions of greenhouse gases from combustion processes. However, the increase of capital cost and the decrease in the net power efficiency (efficiency penalty) of the plant using conventional gas separation techniques is a drawback for these processes [1]. Therefore, the implementation of new CO₂ capture technologies to mitigate CO₂ emissions of power and chemical processes, is currently required. On the other hand, hydrogen is nowadays mainly used in ammonia, methanol and oil refining production plants and the demand of this chemical is expected to grow in a near future. Steam Methane Reforming (SMR) is the most widely used technology to produce H₂ at commercial scale with around 50% of the H₂ worldwide [2,3]. This process generates relevant CO₂ emissions (8.9–9.1 kgCO₂ kgH₂^{−1}) [3]. Modern H₂ production plants use a SMR stepped process where the reforming reactor is followed by a High Temperature Shift (HTS) to maximize CO conversion and H₂ production [4,5] and, finally, a pressure swing adsorption (PSA) system to reach H₂ yields greater than 95%vol [6]. The expected increase of the worldwide H₂ demand makes it interesting to

develop and apply new CO₂ capture technologies to hydrogen production plants. These new capture technologies should always minimize the costs and the energy penalty compared with the commercially available capture technologies [7].

One of these new processes is the sorption enhanced steam methane reforming (SER) in which H₂ production is combined with inherent CO₂ capture in the same system. In the SER process a reforming catalyst is combined with a CO₂ sorbent in order to *in situ* remove the CO₂ as it is generated (Eq. (1)). The overall process is slightly exothermic and the addition of the CO₂ sorbent shifts the equilibrium to the right side (Le Chatelier's principle) of the reaction and, therefore, practically complete CH₄ and CO conversion can be achieved at lower temperatures. The traditional SER process usually operates at atmospheric pressure. This fact means that higher H₂ yield under relatively mild conditions of pressure and temperature can be produced.



The advantages of the SER process are numerous as it has been stated by several authors [8–15]. However, the sorbent regeneration by calcination of CaCO₃ to CaO is also needed to cyclically operate the process. By contrast, the calcination is a very endothermic reaction and, therefore, an additional source of energy must be supplied. One of the

* Corresponding author.

E-mail address: ldiezmartin@icb.csic.es (L. Díez-Martín).

Nomenclature

T	temperature (K)
P	pressure (bar)
X_{ox}	oxidation conversion (–)
m_{ox}	mass of the fully oxidized material (mg)
m_{red}	mass of the fully reduced material (mg)
$m(t)$	mass of the material at an specific time (mg)
OTC	oxygen transport capacity (mg O mg oxidized material ^{−1})
%wt Cu	percentage of Cu content in the material (mg Cu/mg material)
t	time (s)
N_A	number of moles of the specie A (moles O ₂)
S_{ext}	surface area (m ²)
L	particle or pellet radius (m)
b	stoichiometric coefficient of the Cu oxidation reaction (–)
k_s	reaction rate constant (mol ^{1−n} m ^{3n−2} s ^{−1} bar ^d)
C_g	gas concentration (mol m ^{−3})
n	reaction order
k_o	pre-exponential factor (mol ^{1−n} m ^{3n−2} s ^{−1} bar ^d)
R	universal gas constant (J mol ^{−1} K ^{−1})
Ea	activation energy (J mol ^{−1})
r_c	radius of unreacted core or reaction front (m)
h_m	gas film mass transfer coefficient (m s ^{−1})
D_e	effective mass diffusivity (m ² s ^{−1})
D_{pore}	mass diffusivity inside mesopores (m ² s ^{−1})
D_i	mass diffusivity (m ² s ^{−1})
D_{Kn}	Knudsen diffusivity (m ² s ^{−1})
d_{pore}	pore diameter (m)

M_i	molecular weight of the specie i (g mol ^{−1})
ΔH	reaction enthalpy (kJ mol ^{−1})
S_{BET}	specific surface area (m ² g ^{−1})
d	diameter of the pellet (m)
h	height of the pellet (m)

Acronyms

SMR	steam methane reforming
HTS	high temperature shift
PSA	pressure swing adsorption
ASU	air separation unit
CLC	chemical looping combustion
CLR	chemical looping reforming
CLOU	chemical looping with oxygen uncoupling
SER	sorption enhanced reforming
SCM	shrinking core model
CGSM	changing grain size model
TGA	thermogravimetric analyzer
HPMSB	high pressure magnetic suspension balance

Greek letters

τ	time required for complete conversion (s)
ρ	density of the material (kg m ^{−3})
ρ_b	molar density of the CuO in the particle (mol _{CuO} m ^{−3})
τ_{pore}	tortuosity of the pores (–)
ε	porosity (–)
v	diffusion volume for the specific component (m ³ mol ^{−1})

possible options consists on burning additional fuel under oxyfiring conditions to produce a gas stream with a high CO₂ concentration. In the recent years, an innovative process that aims at producing pressurized H₂ with reduced CO₂ emissions, commonly known as Ca/Cu looping process, has been proposed [16,17]. This innovative process has two main advantages with respect to the traditional SER process: in the first place, a pressurized gas stream is produced and no downstream compression is needed; secondly, an additional air separation unit (ASU) is not required to calcine the sorbent while generating a gas stream with high CO₂ concentration. High carbon capture rates can be achieved with this process [18,19]. Based on a patent by Abanades and Murillo [20], this process incorporates a second chemical loop, Cu/CuO, to the CaO/CaCO₃ loop in the SER process to solve the energy requirement during the sorbent regeneration stage. In this way, the exothermic reduction of CuO with H₂, CO or CH₄ provides the energy to drive the calcination of CaCO₃. The coupling of both endothermic and exothermic reactions in one single stage allows for higher integration as the heat is directly transferred without the need for intermediate heat exchange equipments. The basic Ca/Cu looping process consists of a sequence of three main reaction steps, which are adiabatically carried out in fixed-bed reactors operating in parallel. Fig. 1 shows the three main steps of the process that have to be accomplished in the presence of a CaO-based sorbent, a CuO-based material and a reforming catalyst. In the first stage of the process (A) the sorption enhanced steam reforming of methane to produce H₂ with inherent CO₂ capture (20 bar, 923 K) takes place. During a second step (B), the oxidation of the Cu material happens (20 bar, 1103 K). Finally, the calcination of CaCO₃ and simultaneous reduction of CuO is carried out in the step C (1 bar, < 1173 K). In a recent work, the H₂ production stage of the Ca/Cu process was validated under relevant experimental conditions [21]. In this research a gas stream containing 95%vol H₂ was obtained at 923 K using a space velocity of 2.5 kg CH₄ h^{−1} kg cat^{−1}, high enough to allow the process scaling up. Fernández et al. [22] have studied the step B of the process applying a dynamic model to describe the Cu oxidation

reaction in a fixed bed facility. They found that a pressure of 20 bar could be reasonable to minimize the calcination of the sorbent during this step. The maximum temperature during Cu oxidation must be kept below 1173 K to minimize the calcination of CaCO₃ and the temperature profiles can be moderated by decreasing the concentration of the oxygen in the feed and the temperature of the inlet gas. Finally, the step C of the process has been evaluated in an adiabatic fixed bed using a dynamic pseudo-homogeneous model [23] and has been experimentally validated under industrially relevant conditions for this technology [24]. A sensitivity analysis of the main parameters involved in the process confirmed the viability of this step and an optimal CuO/CaCO₃ ratio ensured a suitable bed performance allowing that the calcination and reduction fronts advance together at moderate temperatures (1173 K) and leaving behind fully conversion of the materials.

The Ca/Cu looping process requires materials with suitable proportions of Ca and Cu that allows running the process cyclically. Cu-loads in the range of 65%wt have been proposed during the conceptual design of the Ca/Cu process [17]. Several synthesis routes have been

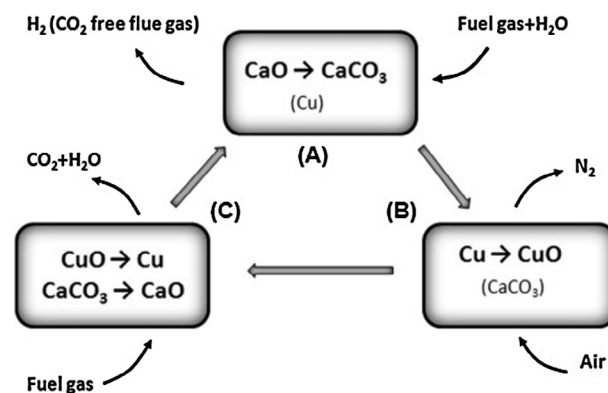


Fig. 1. General scheme of the Ca/Cu looping process.

reported in the literature to synthesize CuO-based materials suitable for different applications as Chemical Looping Combustion (CLC), Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU), Chemical Looping Reforming (CLR) and Ca/Cu processes as for example co-precipitation, mechanical mixing, spray-drying, impregnation, deposition-precipitation or freeze granulation have been followed by different authors [25–35]. The assessment of reactivity and chemical stability of these materials is essential for the development of these processes. Although very important for the design of Ca-Cu loops, an extensive work specifically dealing with the oxidation kinetics of CuO-based materials is still lacking in the literature. Up to now, different gas-solid models such as the shrinking core model (SCM) [26,29,36–41], the changing grains size model (CGSM) [39,42,43] and the nucleation models [44,45] have been reported in the literature to determine the kinetic parameters of oxidation reactions of different metal oxide materials. Regarding to the oxidation reaction, García-Labiano et al. [26], applied the SCM to determine the kinetic behavior of a 10%wt CuO/Al₂O₃ material prepared by impregnation and they obtained a low dependence of the reaction rates with temperature with activation energy values varying from 7 kJ mol⁻¹ to 15 kJ mol⁻¹ and reaction order approaching 1. In the same way, Maya et al. [39] tested the oxidation action of CuO-particles using a CGSM (Cu loads between 8 and 20%wt) and they found activation energy values for oxidation from 11 kJ mol⁻¹ to 16 kJ mol⁻¹, with reaction orders from 0.8 to 0.9.

Within the Ca/Cu process, the oxidation reaction (step B, in Fig. 1) takes place at temperatures below 1123 K and at elevated pressures to minimize the loss of CO₂ caused by the partial calcination of CaCO₃ [17]. A few number of authors analyzed the effect of pressure in the reduction and oxidation reactions of copper-based materials [42,46]. Abad et al. [42] studied the effect of pressure on the behavior of a copper-based oxygen carrier with 10%wt of CuO using the CGSM. They found that an increase in total pressure had a negative effect on the reaction rates of the oxygen carriers. In the same way, Hamers et al. [42,46] analyzed the effect of pressure on the kinetics of reduction and oxidation of particles with similar CuO content (13%wt) and they also found a decrease in the reactivity of the particles at higher pressures. However, San Pio et al. [47] have recently published their results on the reduction kinetics of 12.5%wt CuO/Al₂O₃ particles and no negative effect of pressure on the reactivity of the materials has been found. They concluded that the negative effect that has been observed by some authors could be caused by external mass transfer limitations rather than physical effects of the pressure on the reactivity. Therefore, contradictory results have been reported for materials with low CuO contents and therefore the analysis of the influence of pressure in the reactivity of high loaded CuO-based materials is needed.

As it has been mentioned in previous paragraphs the Ca/Cu looping process requires highly stable CuO-based materials which can suitably be adapted to different oxidation and reduction conditions, temperatures and pressures. The present work is focused on determining the kinetic parameters for the oxidation reaction of two different materials with high Cu loads (65% wt). The effect of reaction temperature, O₂ partial pressure and total operation pressure on reaction rate were evaluated. The kinetic parameters determined were included in a particle reaction model that served to describe the experimentally observed oxidation conversion of Cu-based pellets.

2. Experimental

2.1. Materials

Two highly loaded CuO-based materials, one of them synthesized by Johnson Matthey PLC (Cu65Al_COP) and the other by ICB-CSIC (Cu65MgAl_COP) with Cu loads around 65%wt and supported on Al₂O₃ and MgAl₂O₄ respectively, were evaluated in this work. The materials, synthesized by a co-precipitation technique, were tested in powder (< 100 μm) and in pellet. The co-precipitation route is described as

follows: nitrate solutions (chemical reagent purity ≥ 99%) containing Cu or Al or Mg, respectively, were prepared and the pH of the solutions was adjusted adding Na₂CO₃. The resulting solution was stirred and filtered. The precipitate formed was washed several times with distilled water to remove excess nitrate and alkali ions. Then, the solid was dried and finally calcined. In addition, pellets with cylindrical shape (with a pellet height = pellet diameter) of these materials were also prepared. These materials were also characterized by different techniques. The elementary composition of fresh materials was determined by ICP-OES. The device used in this analysis was a Spectroblue apparatus of Ametek. The presence of crystalline species in fresh and cycled samples was identified by X-ray diffraction (XRD) by an X-ray diffractometer Bruker AXS D8ADVANCE that employs CuKα radiation. The fresh materials were characterized by TPR analysis to study the main temperatures of reducible species present in each CuO-based material. The analysis was carried out in a PulseChemisorb 700 supplied by Micromeritics. The technique of N₂ physisorption applying the BET method was used to calculate the specific surface area in an Micromeritics ASAP 2020 apparatus. The solid density was determined by He pycnometry in a Micromeritics ACCUPYC II device and the porosity of the samples was determined using Hg porosimetry with a POREMASTER of Quantachrome apparatus. The main physical and chemical properties of these solids are shown in Table 1.

2.2. Apparatus

Two different thermobalances were used during this research to work either under atmospheric or pressurized conditions. The purity of the reactant gases used in the experiments was higher than 99.99%.

A thermogravimetric analyzer (TGA-CI Electronics Ltd.) was used to determine the chemical stability and the kinetics of the oxidation reaction at atmospheric pressure (Fig. 2a). This equipment consisted of two concentric quartz tubes located inside a furnace. Each sample was introduced in a platinum pan placed at the bottom of this device. The TGA allows the weight change of a sample to be measured in terms of time for a controlled atmosphere of reacting gas and temperature.

A high pressure magnetic suspension balance (HPMSB – Rubotherm) was used to study the oxidation reaction at different pressures (Fig. 2b). This device can operate between 473 K and 1473 K and 1 bar to 30 bars. The CuO-based sample is placed in a porous quartz glass sample holder. The basket is hanging on an Ir wire that is connected to a permanent magnet and the mass is determined by the

Table 1

Main physical and chemical properties of the co-precipitated materials tested in this work.

Powdered materials	Cu65Al_COP	Cu65MgAl_COP
Support material	Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄
wt% Cu	65.5 ± 6.23 × 10 ⁻²	65.0 ± 5.17 × 10 ⁻²
OTC (mgO mg material ⁻¹)	0.164 ± 2.41 × 10 ⁻⁴	0.163 ± 1.57 × 10 ⁻⁴
Particle diameter (μm)	75	60.5
% ε (oxidized)	60	75
ρ (kg m ⁻³)	5585	5510
ρ _b (molCuO m ⁻³)	55,407	56,050
S _{BET} (m ² g ⁻¹) – oxidized	21	19
PELLETS	P_Cu65Al_COP	P_Cu65MgAl_COP
wt% Cu	60.1 ± 5.53 × 10 ⁻²	64.8 ± 4.89 × 10 ⁻²
OTC (mgO mg material ⁻¹)	0.149 ± 1.35 × 10 ⁻⁴	0.163 ± 1.22 × 10 ⁻⁴
d (m)	3.3 × 10 ⁻³	3 × 10 ⁻³
h (m)	3.3 × 10 ⁻³	3 × 10 ⁻³
weight oxidized (kg)	65.6 × 10 ⁻⁶	48 × 10 ⁻⁶
ρ (kg m ⁻³)	2300	2263
ρ _b (molCuO m ⁻³)	21,186	22,910
d _{pore} (nm)	22	50
% ε (reduced pellet)	53	51
% ε (oxidized pellet)	48	43
S _{BET} (m ² g ⁻¹) – reduced pellet	18	18
S _{BET} (m ² g ⁻¹) - oxidized pellet	24	20

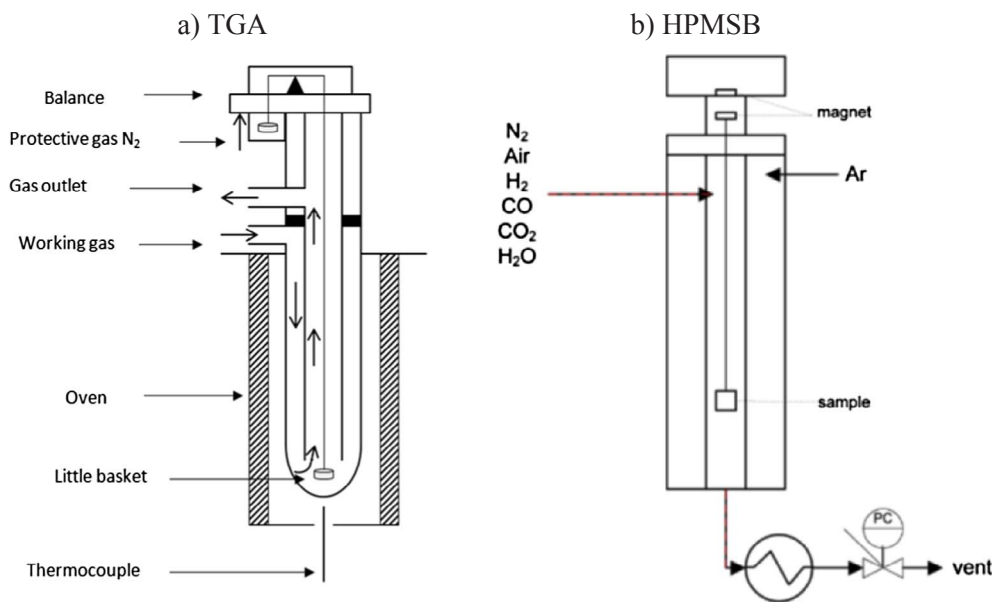


Fig. 2. a) Thermogravimetric analyzer, (TGA at ICB-CSIC), b) high pressure magnetic suspension balance (HPMSB at TU/e) used in this work.

changing magnet strength.

2.3. Experimental procedure

2.3.1. Chemical stability

To test the chemical stability of the solids at atmospheric pressure, 100 reduction/oxidation cycles under isothermal conditions at 1123 K were carried out in the TGA apparatus described in the previous section. 15 mg of sample or 1 individual pellet were introduced respectively in a platinum pan suspended in the TGA apparatus in each test. A constant total flow of 280 ml min⁻¹ of gas was fed in at the top of the reactor, after being preheated by flowing through the external reactor tube along the furnace with a space velocity of 0.012 m s⁻¹ (this avoids external mass transfer limitations as described below). Reaction temperature and gas composition were constant in each test. Reduction and oxidation cycles were performed by a gas stream with 20 vol% H₂ in N₂ and 20 vol% O₂ in N₂ respectively, using a N₂ purge between each reduction and oxidation stage. A constant N₂ flow passed through the head of the thermobalance to prevent accumulation of reactive species on it. The Cu content in each material was calculated from the amount of oxygen reacting during successive reduction/oxidation cycles in the TGA. The conversion of CuO-based materials during the oxidation reaction has been calculated using the TGA apparatus through the mass change in the solid under different experimental conditions. The oxidation conversion was calculated using Equation (2), where m is the current mass and m_{ox} is the mass of the fully oxidized CuO-based material. In the same way, in order to analyze the chemical and mechanical stability of the materials, the oxygen transport capacity was

determined by Eq. (3) along multiple reduction-oxidation cycles. In this case, m_{red} represents the mass of the fully reduced form of the material.

$$X_{ox} = \frac{m(t) - m_{ox}}{m_{ox} - OTC} \quad (2)$$

where the oxygen transport capacity is defined as:

$$OTC = \frac{(m_{ox} - m_{red})}{m_{ox}} \quad (3)$$

2.3.2. Kinetic tests

Oxidation tests at atmospheric pressure were carried out in order to determine the kinetic parameters for each material. This study was complemented by the analysis of the effect of total operating pressure on the oxidation kinetics of the materials. Preliminary tests were performed to assess the amount of sample required to avoid any mass transfer limitation due to sample mass and sample pan geometry, as well to determine the total gas flow that eliminated any gas film resistance. Around 10 mg of sample in powder form, or 1 individual pellet were loaded in the atmospheric TGA (Fig. 2a) in every test. The oxidation tests at atmospheric conditions were carried out using a total flow of 280 ml min⁻¹ in streams containing diluted O₂ in N₂, at a space velocity of 0.012 m s⁻¹. The effect of temperature (from 973 K to 1143 K) and reacting gas partial pressure (from 2.5 vol% O₂ until 40 vol% O₂) were assessed. To determine the reaction order, consecutive oxidation/reduction cycles were performed at a constant temperature of 1123 K and varying the O₂ partial pressure. To determine the pre-exponential factor and activation energy tests were made through

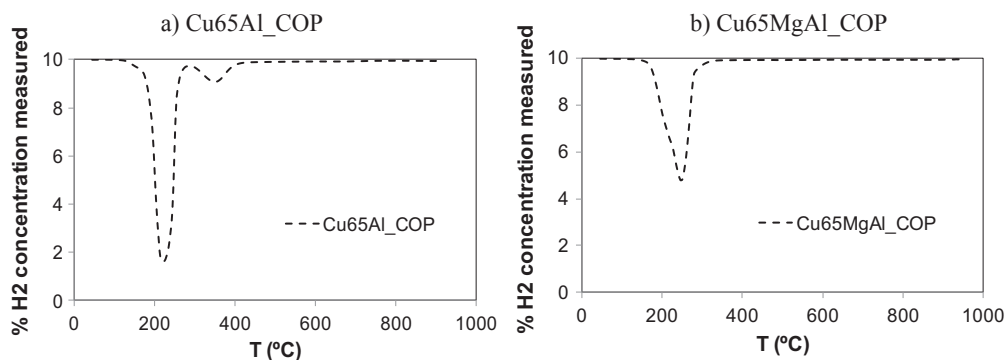


Fig. 3. Thermal programmed reduction tests at 10% vol H₂ of the Cu65Al_COP and Cu65MgAl_COP materials.

consecutive oxidation/reduction cycles varying temperature with a constant flow of 10 vol% O_2 for powders and 20 vol% O_2 for pellets. Each cycle included a reduction stage at the set temperature and gas composition (20 vol% H_2 in N_2) and 1 min of inert N_2 purge.

To determine the effect of total pressure, the HPMSB was used (Fig. 2b). In each test, one single pellet was loaded in the pan with a total flow of 480 ml min^{-1} of gas in the apparatus. In this case, mixtures of air and N_2 at different O_2 concentrations were used to study the oxidation reaction at a space velocity of 0.019 m s^{-1} . The effect of temperature (from 973 K to 1143 K), reacting gas partial pressure (from 2.5 vol% O_2 until 40 vol% O_2) and pressure (1 bar – 20 bar) were analyzed in these experiments.

In addition, the step B of the Ca/Cu process was also simulated in the HPMSB considering several gas compositions and total pressures that could be expected during the operation of this step in the Ca/Cu looping process [17,22]. A constant oxygen composition during the test of 5 vol% O_2 in N_2 at 1123 K and 10 bar has been considered in one case, and 3 vol% O_2 in N_2 at 1123 K and 20 bar has been considered in other case. The kinetic parameters previously determined were applied to fit the experimental results obtained under these conditions.

3. Results and discussion

3.1. Characterization and chemical stability

Fig. 3 shows the results from the TPR analysis for the materials on Al_2O_3 (Fig. 3, a) and $MgAl_2O_4$ (Fig. 3, b). The materials supported onto Al_2O_3 present 2 differentiated H_2 consumption peaks associated with the reduction of two different copper species. The main consumption peak (around 548 K) is related to the reduction of a well dispersed CuO and the second minor peak at temperatures close to 673 K is attributed to the presence of $CuAl_2O_4$ in the materials. By contrast, in the case of materials supported onto $MgAl_2O_4$, there is only one reduction peak in the range 523 K–623 K, associated with CuO reduction. Although the CuO peaks of the materials showed different shapes, which is attributed to some kind of interaction between the active phase and the support, the total consumption of H_2 (determined with the integration of the area above the curve of the % H_2 concentration measured versus time) was very similar for both materials with the same Cu load into the different supports.

The X-ray diffractograms of fresh and cycled samples of both types of materials are compiled in Fig. 4. The TPR results were corroborated by this analysis. The XRD of the materials supported onto Al_2O_3 revealed the presence of CuO as well as $CuAl_2O_4$. The presence of this intermediate in CuO-based materials was also reported by other authors [27,32,48]. However, the ratio of intensity for the CuO and $CuAl_2O_4$ peaks in the fresh and cycled samples remained constant, which means that the proportion of species is stable along cycling. On the other hand, no interaction between the active CuO and $MgAl_2O_4$ was observed in the other kind of materials. The presence of alumina or magnesia was not detected in the case of $MgAl_2O_4$ materials, indicating that all the Al_2O_3 and MgO formed $MgAl_2O_4$ or existed in amorphous phases.

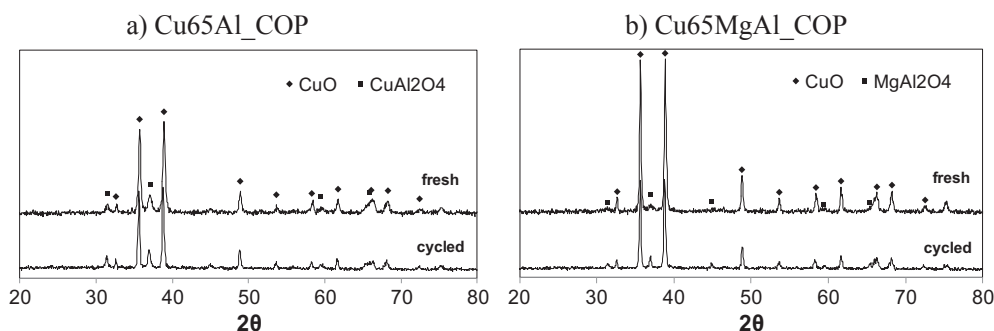


Fig. 4. X-ray diffractograms of the Cu65Al_COP and Cu65MgAl_COP materials.

Taking into account the results for the CuO-based materials that appear in literature [26–28,30–33,49] it seems that although in the majority of the cases the solids showed high redox reaction rate, contradictory results have been reported with respect to the mechanical and chemical stability of materials depending on the synthesis procedure. Arjmand et al. [27] tested CuO-based materials prepared by freeze granulation with Al_2O_3 as support (40%wt of CuO) and they found that part of the active phase (either CuO or $CuAl_2O_4$) is bound as $CuAlO_2$ during incomplete reduction with slow kinetics for re-oxidation. On the other hand, García-Labiano et al. [26] tested materials with 10%wt of CuO for CLC applications demonstrated the feasibility of this oxygen carrier. Gayán et al. [30] tested the behavior of oxygen carriers with CuO contents around 15%wt in a CLC continuous unit of 500 W_{th} during long-term tests getting high reactivity and mechanical durability of the materials without agglomeration. However, in spite of the good characteristics obtained with these materials, this kind of solids are not suitable for the Ca/Cu looping process because materials with higher Cu content to achieve the energy requirements of the sorbent calcination are needed. Imtiaz et al. [32] synthesized materials with higher CuO contents (between 70%wt to 87%wt of CuO) onto Al_2O_3 . However, these solids were tested for a short number of reaction cycles and the OTC of the materials supported onto Al_2O_3 was substantially below than the theoretical values due to the formation of intermediate species ($CuAl_2O_4$ and $CuAlO_2$) and the decomposition of $CuAl_2O_4$.

The experimental results regarding the chemical stability of the materials are shown in Fig. 5. This figure shows the evolution of OTC of the materials in pellet form along 160 oxidation-reduction cycles in the TGA apparatus at atmospheric pressure. The results show that the OTC reached values around $0.15 \text{ mg O mg solid}^{-1}$ in the case of both pellets, and variations below 5% along cycling proved the stability of the new materials synthesized in the long term without agglomeration signs. Moreover the high Cu loads of these materials together with their high reactivity make them suitable candidates for the Ca/Cu looping process.

On the other hand, as it can be observed in Table 1, the Hg porosimetry analysis determined that the pellets supported onto Al_2O_3 as well as $MgAl_2O_4$ presented an increase in porosity in reduced forms with respect to the oxidized ones. In this way, the reduced pellets showed porosity values between 51 and 54% versus 43–48% obtained for the oxidized pellets. Therefore, a higher specific surface area was also found for the reduced pellets ($21\text{--}24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) versus the oxidized (around $18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). In general, the specific surface areas of powder and pellet materials presented similar values, however the porosity of the pellets has decreased a bit with respect to the materials in powder form. An important aspect to take into account is that this materials with high Cu loads have shown a significant increase in the values of porosity and BET surface area with regard to the other CuO-based materials with lower Cu loads that appear in the literature [27,29]. However, it was already reported that changes in the particle morphologies for Cu-based OCs do not influence the gas/solid reaction kinetics [50].

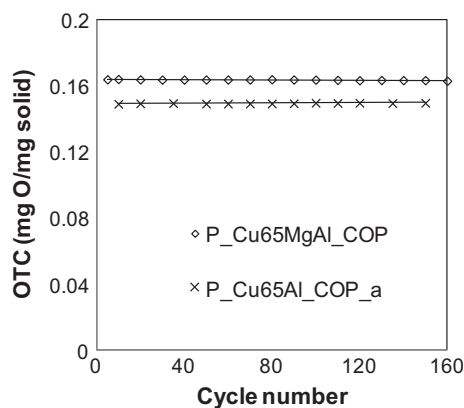


Fig. 5. Evaluation of the oxygen transport capacities for CuO-based pellets along 160 reduction-oxidation cycles.

3.2. Kinetic parameters

The kinetic study of the oxidation reaction of two different CuO-based materials, in powder and pellet form, was carried out in this work. Firstly, the kinetic parameters of the oxidation reaction of the CuO-based materials in powder form under atmospheric conditions were determined.

Fig. 6 shows the effect that reaction temperature has on powdered materials oxidation conversion at atmospheric pressure (in the range of 973 K to 1143 K) using a 10%vol O₂. The conversion curves present a low dependence with temperature in agreement with the results obtained by other authors that analyzed the oxidation reaction of CuO-based materials with significantly lower CuO contents (between 10 and 20%wt CuO). An almost straight slope was also observed in these graphs which is typical of the evolution of conversion controlled by chemical reaction [26]. A very similar behavior has been observed in the oxidation conversion of the material supported onto MgAl₂O₄. The temperature had not a significant effect in the conversion curves and their slopes were practically straight, therefore a control by the chemical reaction could be in principle suitable to model the oxidation reaction.

A shrinking core model (SCM) that has been able to describe reduction [26,29,38,41] and oxidation [26,36,39,41] reactions of different metal compounds was applied in this work. From the straight slope of the curves it can be extracted that a plate-like geometry with the chemical reaction as the controlling step could be suitable to describe the conversion of the particles with time [26].

The general equation of a SCM controlled by chemical reaction for

any geometry can be expressed as [51]:

$$\frac{-1}{S_{\text{ext}}} \frac{N_A}{dt} = bk_s C_g^n \quad (4)$$

where N_A represents the number of moles of oxygen, S_{ext} is the surface area of the particles or pellet (m²), b is the stoichiometric coefficient of the oxidation reaction of the Cu, k_s is the reaction rate constant (mol¹⁻ⁿ m³ⁿ⁻² s⁻¹ bar^d), C_g is the gas concentration (mol m⁻³) and n is the reaction order.

Therefore this expression has been applied for plate-like geometry in the case of the material in powder form and cylindrical geometry for the pellet.

In the case of the material in powder form, the plate-like geometry according to the kinetic model under chemical reaction control can be expressed as [51]:

$$\frac{t}{\tau} = X_{\text{ox}} \quad (5)$$

where the time required for complete conversion has been calculated by the formula:

$$\tau = \frac{\rho_b L}{bk_s C_g^n} \quad (6)$$

where L represents the particle or pellet radius (m) and ρ_b represents the molar density of CuO in the particle (mol_{CuO} m⁻³). and the reaction rate constant takes the following Arrhenius form:

$$k_s = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

where k_0 is the pre-exponential factor (mol¹⁻ⁿ m³ⁿ⁻² s⁻¹ bar^d), E_a represents the activation energy (J mol⁻¹), R is the universal gas constant (J mol⁻¹ K⁻¹) and T (K) is the reacting temperature that is used in the experiment.

Fig. 7 shows the experimental results (black lines) on the effect of the partial pressure of oxygen on particles conversion curves. It can be appreciated that complete conversion is quickly achieved (less than 100 s) for the entire range of the oxygen concentrations tested (5 vol% O₂–40 vol% O₂) and the slope of the curves remains practically straight for both materials. From the experimental data obtained with the materials in powder form, the kinetic parameters were determined using the preceding equations. The kinetic parameters are included in Table 2. The correlation coefficients obtained during the fitting of the experimental data with the SCM with chemical reaction control are also included in the table.

The reaction order has been determined from the slope of the representation of $\ln(\rho_b L/b\tau)$ vs $\ln(C_g)$. The reaction order obtained for the oxidation reaction has been determined as 1 in the case of both

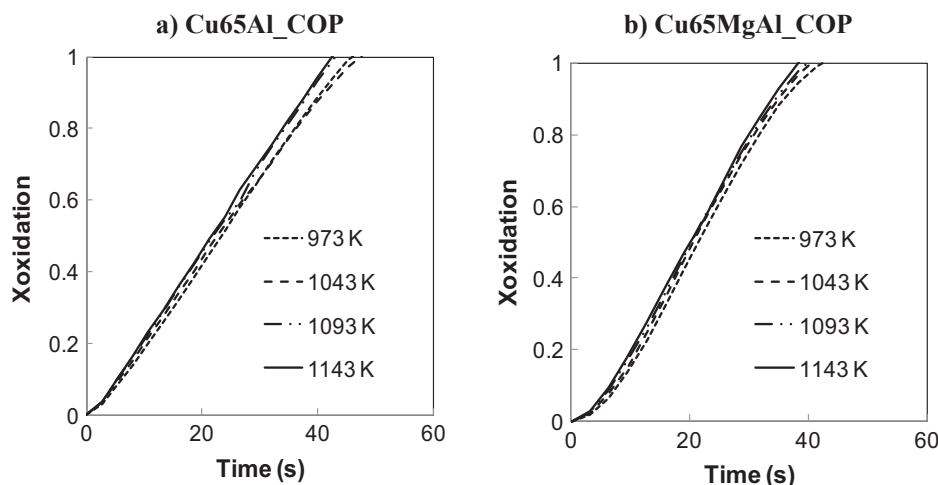


Fig. 6. Effect of temperature on oxidation conversion curves of the CuO-based powders obtained in the TGA apparatus (1 bar, 10%vol O₂).

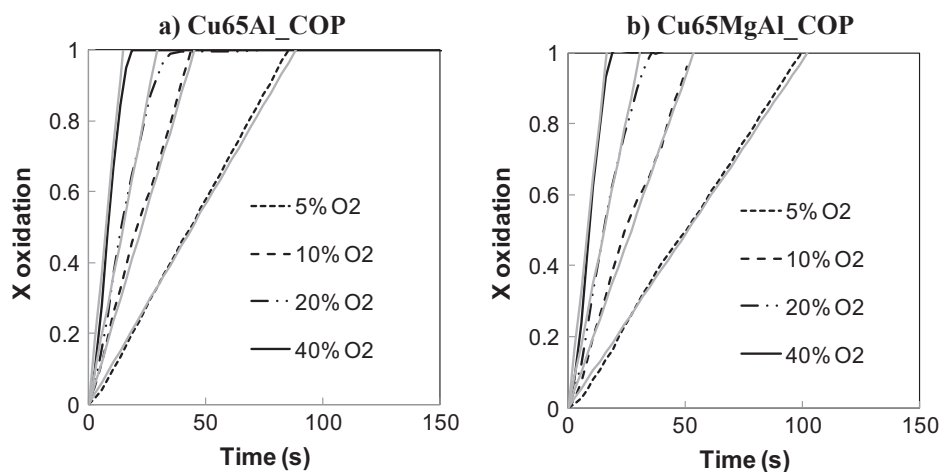


Fig. 7. Effect of gas concentration on oxidation conversion curves of CuO-based materials in powder and form obtained in the TGA apparatus (1 bar, 1123 K). Black lines are experimental results and grey lines represent theoretical results.

Table 2

Kinetic parameters determined for the oxidation reaction of both CuO-based materials.

Material form:	Cu65Al_COP Materials		Cu65MgAl_COP Materials	
	Powder	Pellet	Powder	Pellet
n	1 ($R^2 = 0.9983$)		1 ($R^2 0.9978$)	
k_o , $\text{mol}^{1-n} \text{cm}^{3n-2} \text{s}^{-1} \text{bar}^d$	42 ($R^2 0.9976$)		40 ($R^2 0.9996$)	
E_A , kJ mol^{-1}	21.8 ± 0.6		21.8 ± 0.6	
b	2		2	

P_Cu65Al_COP

a) Fully reduced b) Partially oxidized c) Fully oxidized

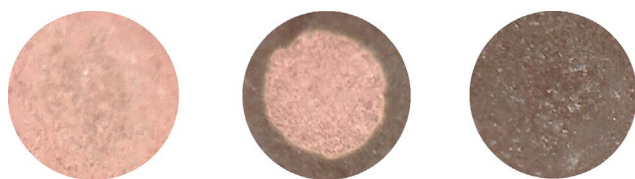


Fig. 8. Cross section photographs taken from the pellet P_Cu65Al_COP throughout different levels of the oxidation reaction.

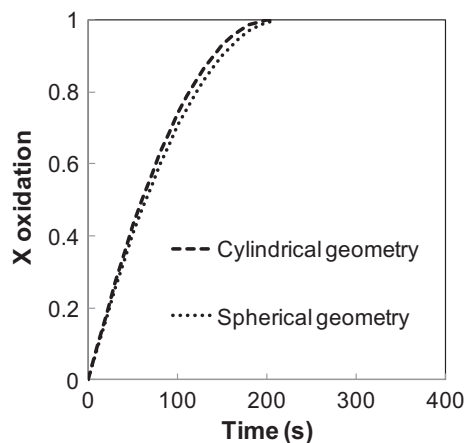


Fig. 9. Comparison between SCM model predictions (under chemical reaction control) when considering spherical and cylindrical geometry for the pellets P_Cu65Al_COP with 20%vol O₂ (1bar, 1123 K).

materials. These values are in agreement with those reported in the literature by other authors that tested the oxidation reaction of CuO-based materials with lower Cu contents [26,39]. On view of the

Table 3

Effective diffusivity and tortuosity values determined for the two pellets tested.

	P_Cu65Al_COP	P_Cu65MgAl_COP
D_e ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) for O ₂	1.24×10^{-5}	5.09×10^{-5}
τ_{pore}	1.14	1.10

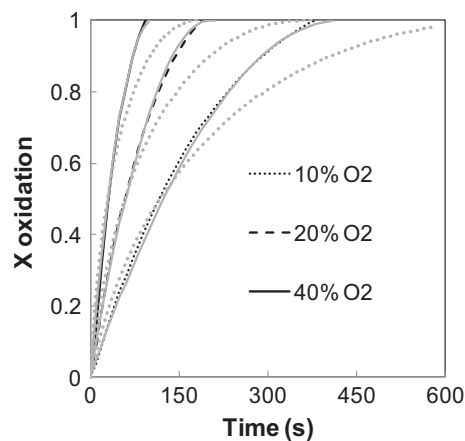


Fig. 10. Effect of gas concentration on oxidation conversion curves of CuO-based pellets predicted by the two models obtained in the TGA apparatus (1 bar, 1123 K). Black lines are experimental results, continuous grey lines represent theoretical results obtained by the SCM with CR control and discontinuous grey lines represent theoretical results obtained by the SCM that considers CR + DIF.

conversion curves represented in Fig. 7, the inert support nature had not an important effect on materials reactivity. The kinetic parameters k_o and E_a for each powdered material were determined using the effect of temperature in the reaction rates by the Arrhenius expression previously mentioned. In this way, in the representation of $\ln(k_s)$ vs $1/T$, the term E_a/R is the slope of the representation and $\ln(k_o)$ is defined by the ordinate. Low dependence of the reaction rate with temperature of

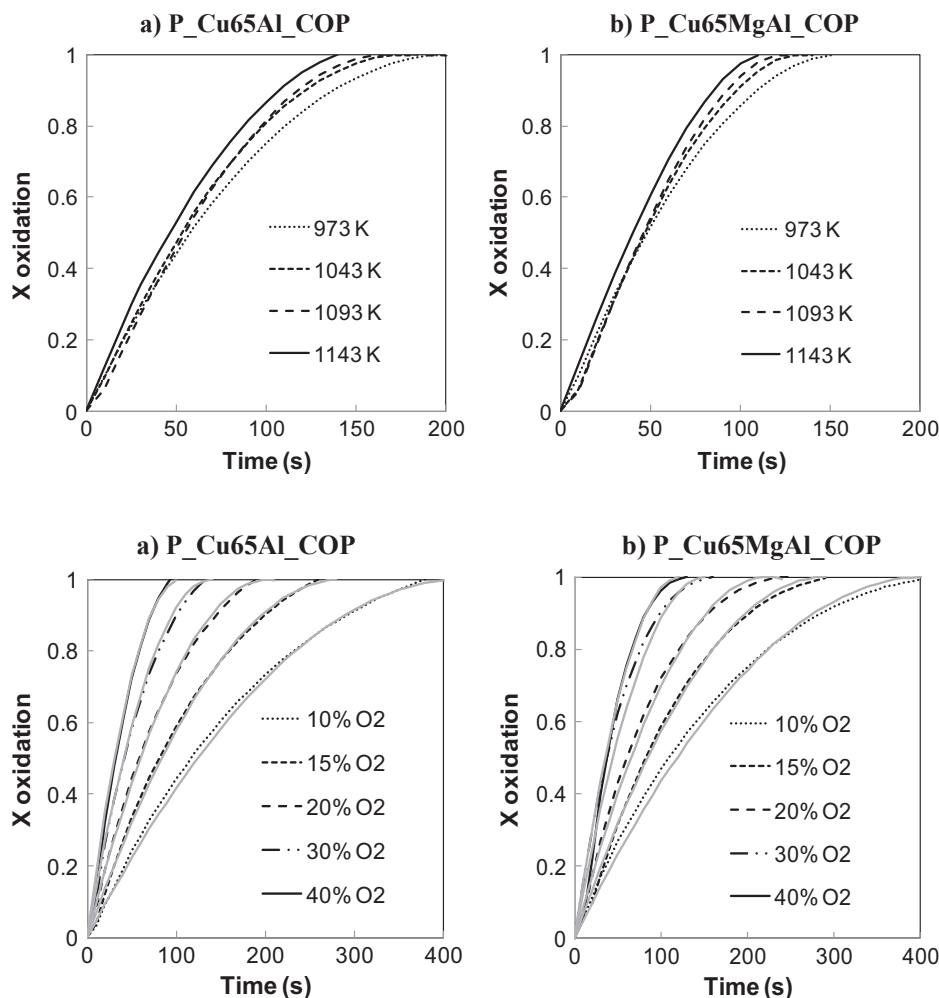


Fig. 11. Effect of temperature on oxidation conversion curves of CuO-based pellets obtained in the TGA apparatus (1 bar, 20%vol O₂).

Fig. 12. Effect of gas concentration on oxidation conversion curves of CuO-based pellets obtained in the TGA apparatus (1 bar, 1123 K). Black lines are experimental results and grey lines represent theoretical results.

both materials has been observed in the range of temperatures tested with similar activation energy values of $21.8 \pm 0.6 \text{ kJ mol}^{-1}$. These values are also in agreement with those reported by other authors for the oxidation of CuO-based materials [26,39]. Once known the kinetic parameters of the oxidation reaction of powder materials they were included in the SCM with chemical reaction control. As it can be observed in Fig. 7, the experimental results (black lines) and model predictions (grey lines) fit pretty well using the SCM with kinetic control and plate-like geometry.

To adapt to the material requirements of the Ca/Cu looping process, that was designed to operate in fixed bed reactors, the materials were pelletized (see Table 1 for the main physical properties of the pelletized materials). In this way it is necessary to determine the reactivity, and find a suitable reaction model able to predict materials conversion. In order to give an insight about the reaction pattern followed by the CuO-based materials in pellet form, cross section photographs of the pellet particles were taken at different conversion levels. Fig. 8 shows photographs of transversal section of the pellet P_Cu65Al_COP_a at different oxidation conversions. Fig. 8a shows a fully reduced pellet, Fig. 8b a partially oxidized pellet and, finally, Fig. 8c a fully oxidized pellet. It is observed that during the course of the oxidation reaction in the pellet, a clear external rim of oxidized material with a black color and an inner core of reddish reduced solid can be distinguished. Therefore, it seems that the reaction front moves towards the interior of the pellet and the interior of the particle does not react until the external layers are fully oxidized. It seems obvious that these results suggest that the material in pellet form follows a SCM that allows describing situations in which a clear front separates the solid reactant core from the external reacted

layer of the material.

In this way the SCM, first described by Yagi and Kunii [52] is proposed to fit the experimental data. According to this model (and to the pictures in Fig. 8), the oxidation of Cu to CuO would take place at a well defined inter-phase in the pellet particle. These could be physically justified by two situations: the chemical reaction is faster than diffusion of the O₂ to the interior of the pellet, and therefore as soon as the O₂ reaches the un-reacted front it is consumed by the Cu; or the diffusion of the O₂ through the external layer of oxide, that it is being formed, is the limiting step of the material conversion. In the case of the particles, it seems that the internal diffusion is not important during the course of the oxidation reactions, as it can be observed in the straight slopes obtained in Fig. 7, however in the case of the pellets this parameter could have an effect on the conversion. In this way, two different expressions for the SCM have been considered to describe the conversion of the pellets. In first place, it has been proposed that the chemical reaction controls the conversion of the pellet with cylindrical geometry [51], this is represented by Eq. (8).

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_{ox})^{1/2} \quad (8)$$

In second place, Hg porosimetry showed a slightly lower porosity of the oxidized pellets with respect to them in reduced form (see Table 1), therefore a second expression that considers the influence of the diffusion of the O₂ through the external oxide layer together with the chemical reaction has been considered (Eq. (9)).

Given the geometry of the pellets, (cylinders with a diameter equal to their height), and the similarity in the predictions of the model when

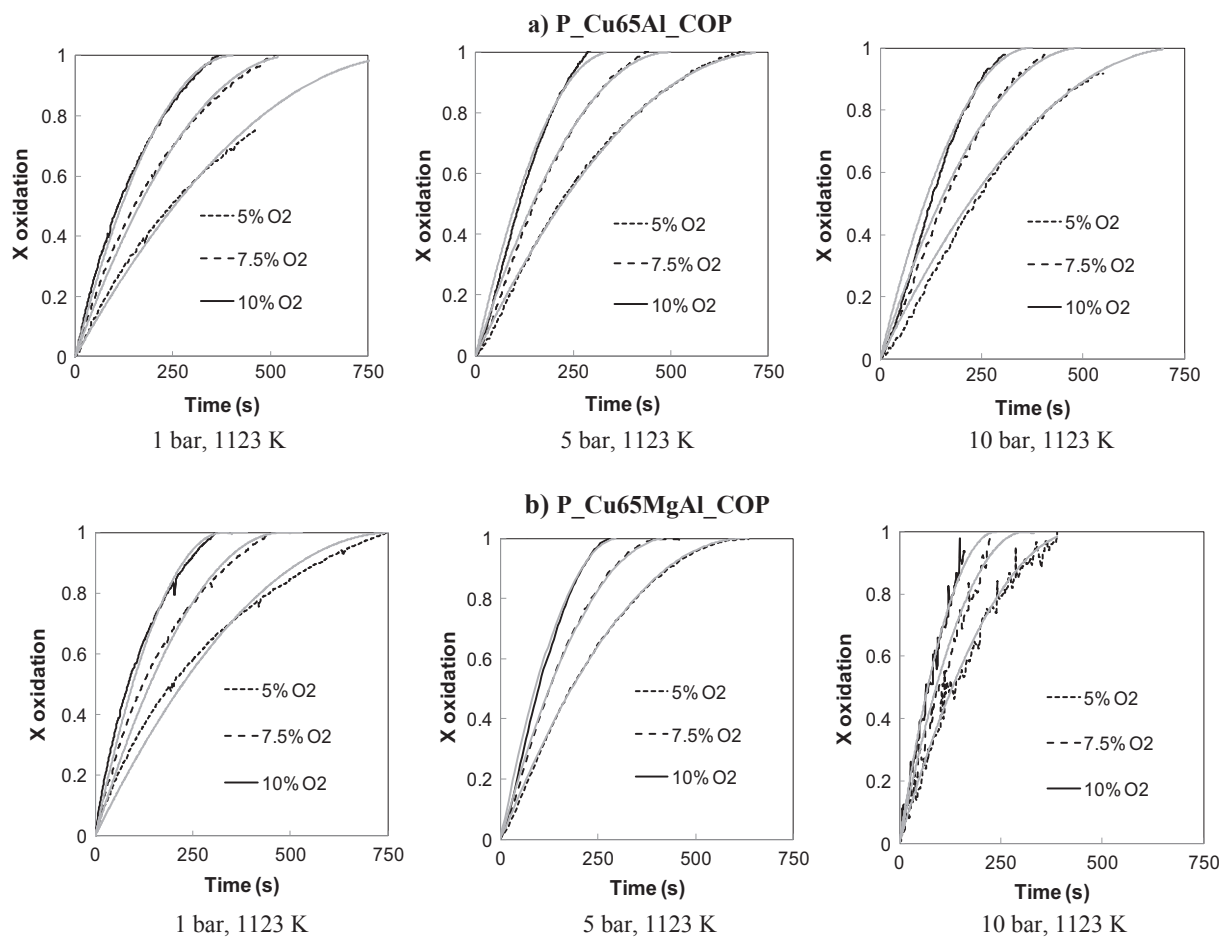


Fig. 13. Effect of pressure on oxidation conversion curves of CuO-based pellets obtained in the HPMSB apparatus (1123 K). Black lines are experimental results and grey lines represent theoretical results.

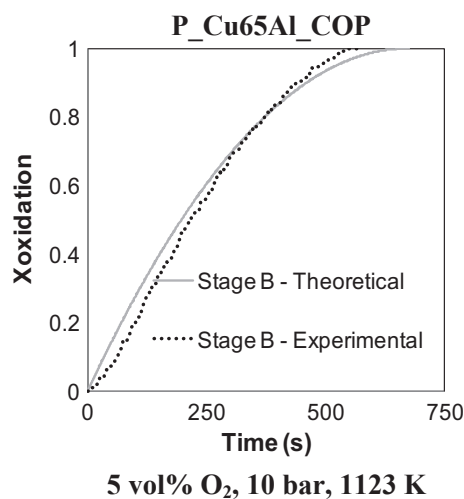


Fig. 14. Experimental and theoretical results of the prediction of the stage B of the Ca/Cu looping process with the P_Cu65Al_COP pellet in the HPMSB apparatus.

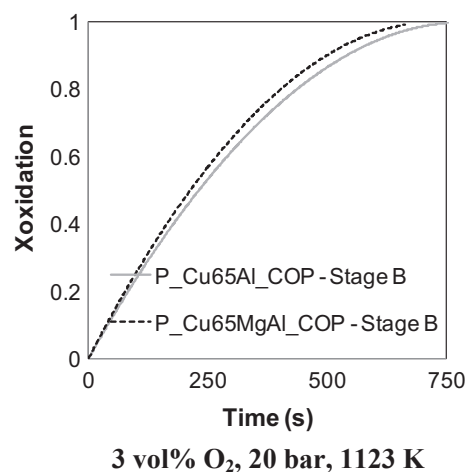


Fig. 15. Model predictions (considering chemical reaction control) of the stage B of the Ca/Cu looping process with both pellets.

considering spherical and cylindrical geometry (see Fig. 9), it was considered, for simplicity that the spherical geometry was also applicable for our symmetrical pellets.

In this way, the SCM that also considers the effect of internal diffusion through the solids has been applied taking into account the following assumptions: (a) the particle is spherical and its volume is constant; (b) mass and density of the particle are expected to vary

slightly as the reaction progresses; (c) the particle is isothermal; (d) the structure of the porous particle is uniform; (e) the porosity of the unreacted core is very small which means that the unreacted solid material is almost impervious to the reactant gases. The general equation of the model in terms of the change of the core radius (r_c) at any time is described as follows [51]:

$$\frac{dr_c}{dt} = -\frac{bC_g}{\rho_b} \left[\frac{r_c^2}{L^2 h_m} + \frac{(L-r_c)r_c}{RD_e} + \frac{1}{k_s C_g^{n-1}} \right] \quad (9)$$

The three terms that appear in the denominator of the Eq. (9) are related with the external mass-transfer, the internal (oxide-layer) diffusion and the chemical reaction rate, respectively. The parameter b is the stoichiometric coefficient, C_g is the molar concentration of the gas species, ρ_b is the molar density of the solid, L is the radius of the pellet, h_m represents the gas film mass transfer coefficient, D_e represents the effective diffusivity of the gas species i through the oxide layer, k_s is the reaction rate constant and n is the reaction order.

The first term in denominator in the Eq. (9) can be neglected, as no external mass transfer effects are avoided under the operating conditions in the TGA.

The reaction rate constant that takes part in the third term of the denominator of the global equation, has been considered that follows the Arrhenius form that appears in Eq. (7).

The effective diffusivity (D_e) that appears in the second term of the equation can be calculated from gas diffusivity and the structural properties of the porous material using the formula:

$$D_e = \varepsilon \cdot \frac{D_{pore}}{\tau_{pore}} \quad (10)$$

where D_{pore} represents the mass diffusivity inside the mesopore, ε is the solid porosity and τ_{pore} is the tortuosity of the pores. The tortuosity of the materials have been determined using the correlation between porosity-tortuosity proposed by Matyka et al. [53]:

$$\tau_{pore} = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{3[1-1.09(1-\varepsilon)^{2/3}]} + \frac{1}{3}} \quad (11)$$

The gas diffusivity can be expressed as the combination of the bulk diffusivity (D_i) and the Knudsen diffusivity (D_{Kn}):

$$\frac{1}{D_{pore}} = \frac{1}{D_{Kn}} + \frac{1}{D_i} \quad (12)$$

The Knudsen diffusivity has been determined by the next equation, defined by:

$$D_{Kn} = \frac{d_{pore}}{3} \cdot \sqrt{\frac{8R \cdot T}{\pi M_i}} \quad (13)$$

where d_{pore} and M_i are expressed in meters and kg/mol, respectively.

The bulk diffusivity is calculated by the FGS (Fuller, Schettler and Giddings) correlation as follows [54]:

$$D_i = \frac{0.01013 \cdot T^{1.75} \sqrt{M_i^{-1} + M_k^{-1}}}{P \left(\frac{1}{\sqrt{v_i}} + \frac{1}{\sqrt{v_k}} \right)^2} \quad (14)$$

where T and P are the operating temperature and pressure, respectively; M represents the molar weight of the gas specie ($i = O_2$, $k = N_2$) and v represents the diffusion volume for the each component ($i = O_2$, $k = N_2$).

In Table 3 the values obtained for the effective diffusivity and tortuosity of the different pellets are shown.

The effective diffusivity and the kinetic parameters determined with the SCM that only considers chemical reaction control for the oxidation reaction of the pellet have been included in the Eq. (9) at 1123 K and each specific partial pressure of gas. In this way, the parameter r_c is the only unknown parameter in Eq. (9) and the evolution of r_c as function of time can be evaluated. The differential equation taking into account internal diffusion and chemical reaction terms for each specific material and conditions has been solved using the Runge-Kutta fourth-order method (RK4) programmed in Visual Basic. The theoretical results predicted using this model (discontinuous grey lines) are shown in Fig. 10 in contrast with the theoretical results predicted using the SCM with chemical reaction control (continuous grey lines) for the pellet supported onto Al_2O_3 . The theoretical results obtained by the SCM with

chemical reaction (CR) control are very similar to the experimental results, however the theoretical results obtained with the SCM that also considers internal diffusion (DIF) are not so close to the experimental ones. Then, it seem obvious that the oxidation reaction of highly loaded CuO-based materials, both in particles and pellet form, is kinetically controlled. Therefore, this model will be applied for fitting the experimental oxidation conversion data obtained for the different solids.

Fig. 11 shows the effect of temperature from 973 K to 1143 K on the conversion of the pellets with 20 vol% O_2 . The oxidation reaction was fast achieving complete conversion of both pellets in less than 200 s. In the same way as for powdered materials, the oxidation with O_2 presented a low dependence with temperature and the slope of the oxidation curves at different temperatures was practically constant which seems to indicate that the diffusion resistance is not important during the oxidation reaction of these solids even at lower temperatures.

To prove the intrinsic character of the kinetic parameters calculated for powdered materials, they were included in the Eq. (8) of the model that considers cylindrical geometry and that has been applied to describe the evolution of the pellet oxidation conversion. Fig. 12 shows the experimental results (black lines) and model predictions (grey lines) on the effect of the partial pressure of oxygen on pellet conversion curves at 1123 K. The theoretical curves obtained by the model show that the experimental results fit pretty well applying the SCM with chemical reaction control for the oxidation reaction of the pellets with 20%vol O_2 , 1 bar and 1123 K were respectively 0.9982 for the P_Cu65Al_COP and 0.9975 for the P_Cu65MgAl_COP. Therefore it seems that the model is suitable to fit the oxidation reaction of this kind of materials as correlation factors very close to 1 have been obtained.

Therefore the evolution of materials oxidation conversion in powder and pellet form was successfully described with a SCM with kinetic regime, being able to use the same kinetic parameters for particles and pellets and considering that the geometry of the material is the only difference to be taken into account in the model.

3.3. Effect of total pressure

To analyze the effect of total pressure on the behavior of the CuO-based materials, experiments at a fixed temperature (1123 K) and in a narrow range of O_2 concentrations (from 5 vol% O_2 to 10 vol% O_2) were carried out at the HPMSB for the pellet P_Cu65Al_COP varying the total pressure in the apparatus for 1, 5 and 10 bar in each experimental campaign. As it has been previously mentioned, a similar space velocity for the gas was used in the HPMSB in order to compare the experimental results at atmospheric and pressurized conditions.

First, the kinetic parameters obtained from powders in the TGA at atmospheric pressure were used to fit the experimental data obtained for the materials in the HPMSB at 1 bar. The results demonstrated that the kinetic parameters obtained from powders at the TGA adjusted fairly well with the experimental data obtained for pellets in the HPMSB which indicates that no effects of gas dispersion or diffusion are involved in the HPMSB.

Fig. 13 represents the oxidation conversion curves for the pellets tested at 1123 K and three different pressures. As it can be observed the pellet supported onto Al_2O_3 was barely affected by pressure, being a bit faster the reaction rate of the oxidation reaction at higher pressures as it could be expected. In the case of the pellet supported onto $MgAl_2O_4$, the increase in total pressure in the system broke the pellet increasing the contact surface area of the material and helping the reaction to progress faster.

An apparent pre-exponential factor was determined as a function of total pressure ($k_{0,P}$) and the pre-exponential factor obtained at atmospheric pressure (k_0) using the following expression:

$$K_{0,P} = k_0 \cdot P^d \quad (15)$$

The values obtained for parameter d are very low, varying from 0.08 for the pellet supported on to Al_2O_3 to 0.12 for the pellet supported on to MgAl_2O_4 , which means that the total pressure on the system practically has not affected the reactivity of the materials. The pellet supported onto MgAl_2O_4 , which does not contain any binder, is less compacted and the increase of pressure makes that the pellet cannot endure without fracturing. Therefore, it seems that if some agglutinant is incorporated to the pellet, this should present a high mechanical stability under pressurizing conditions like the pellet supported on to Al_2O_3 and similar reactivity than the pellet tested under atmospheric conditions.

As well as in the tests at atmospheric pressure, the theoretical results (grey lines) obtained by the SCM with control of chemical reaction fit fairly well with the experimental results (black lines) obtained in the HPMSB at 5 bar and 10 bar (Fig. 13).

The stage B of the process has been proposed to be performed under pressure to reduce the sorbent calcination in this step, and with diluted air to avoid any hot spot in the reactor. According with the works that appear in the literature related with the Ca/Cu process design [17,22], the operation in a pressure range between 10 and 20 bars and O_2 concentrations between 3 and 5%vol is a suitable window for the process. Therefore, in Figs. 14 and 15 the evolution of the pellet conversion under two different possible operation conditions for the step B has been explored. In this way, Fig. 14 shows the experimental and theoretical results of the oxidation conversion of the pellet P_Cu65Al_COP obtained under one typical conditions of the step B (5 vol% O_2 , 1123 K, 10 bar). As it can be appreciated from the figure, it is possible to predict the evolution of conversion of the pellet by the SCM with chemical reaction control using the kinetic parameters obtained at atmospheric pressure and applying the factor d in the pre-exponential factor correlation.

On the other hand, the model predictions of the oxidation conversion of both pellets (applying the SCM with chemical reaction control) considering other possible conditions for the step B (3%vol O_2 , 1123 K and 20 bar) have been plotted in Fig. 15. As it can be noted, both pellets should present a quite similar behavior during the oxidation reaction without important influence of total pressure in the system as well as the material used as support. The mentioned results suggested that the pressure has not an important effect on the oxidation kinetics of high loaded CuO-based materials and these results are in agreement with a recent publication [47] in which the authors analyzed the reduction reaction of $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ particles and did not find changes on the evolution of the reduction conversion with the increase of the pressure in the system. Therefore, the development of the kinetic behavior of these materials under pressurized conditions will provide a better knowledge of the behavior of the CuO-based pellets during the operation of the step B at the fixed bed reactor during the startup of the Ca/Cu looping process since, in view of these results, the oxidation reaction of the Cu material in this step should not strongly affected by pressure.

4. Conclusions

The oxidation reaction of two CuO-based materials with high Cu loads was studied at atmospheric and pressurized conditions. The materials in powder and pellet form presented a low dependence with temperature in the range of temperatures tested (973 K–1143 K). The straight slope of the oxidation curves of the particles at different partial pressures of oxygen suggested that the evolution of the conversion was kinetically controlled. Moreover, it was observed that the material used as support (Al_2O_3 or MgAl_2O_4) had not a significant influence on materials reactivity. Cross-section photographs taken during the course of oxidation reaction of one single pellet suggested that the SCM could be applied appropriately to study the oxidation reaction. The kinetic parameters obtained for the materials in powder form were used to fit the experimental data obtained for the pellets. The evolution of the Cu oxidation of particles and pellets was successfully modeled by the SCM with chemical reaction control but adapted to plate-like geometry for

powders and cylindrical geometry for pellets. On the other hand, it was found that the total pressure of the system had not an important effect on kinetics and the same kinetic parameters obtained under atmospheric conditions can be suitable to simulate the oxidation conversion under pressurized conditions.

Acknowledgements

This work acknowledges the support by European Union Seventh Frame Programme FP7 under grant agreement n° 608512 (ASCENT Project). Laura Díez-Martín acknowledges the FPI fellowship (ENE 2012-37936-CO2-01, BES-2013-064616 financed by MINECO).

References

- [1] IPCC. Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA; 2014.
- [2] Meerman JC, Hamborg ES, van Keulen T, Ramírez A, Turkenburg WC, Faaij APC. Techno-economic assessment of CO_2 capture at steam methane reforming facilities using commercially available technology. *Int J Greenhouse Gas Control* 2012;9:160–71.
- [3] Rostrup-Nielsen JR, Sehested J, Nørskov JK. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO_2 reforming. *Adv Catal* 2002;47:65–139.
- [4] Damen K, Troost Mv, Faaij A, Turkenburg W. A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO_2 capture and storage. Part A: review and selection of promising conversion and capture technologies. *Prog Energy Combust Sci* 2006;32(2):215–46.
- [5] Kumar A, Baldea M, Edgar TF, Ezekoye OA. Smart manufacturing approach for efficient operation of industrial steam-methane reformers. *Ind Eng Chem Res* 2015;54(16):4360–70.
- [6] Sircar S, Golden TC. Purification of hydrogen by pressure swing adsorption. *Sep Sci Technol* 2000;35(5):667–87.
- [7] Boot-Handford ME, Abanades JC, Anthony EJ, Blunt MJ, Brandani S, Mac Dowell N, et al. Carbon capture and storage update. *Energy Environ Sci* 2014;7(1):130–89.
- [8] Balasubramanian B, Lopez Ortiz A, Kaytakoglu S, Harrison DP. Hydrogen from methane in a single-step process. *Chem Eng Sci* 1999;54(15):3543–52.
- [9] Harrison DP. Sorption-enhanced hydrogen production: a review. *Ind Eng Chem Res* 2008;47(17):6486–501.
- [10] Lee DK, Baek IH, Yoon WL. Modeling and simulation for the methane steam reforming enhanced by in situ CO_2 removal utilizing the CaO carbonation for H_2 production. *Chem Eng Sci* 2004;59(4):931–42.
- [11] Lopez Ortiz A, Harrison DP. Hydrogen production using sorption-enhanced reaction. *Ind Eng Chem Res* 2001;40(23):5102–9.
- [12] Martavaltzi CS, Lemonidou AA. Hydrogen production via sorption enhanced reforming of methane: development of a novel hybrid material—reforming catalyst and CO_2 sorbent. *Chem Eng Sci* 2010;65(14):4134–40.
- [13] Ramkumar S, Fan L-S. Calcium looping process (CLP) for enhanced noncatalytic hydrogen production with integrated carbon dioxide capture. *Energy Fuels* 2010;24(8):4408–18.
- [14] Yi KB, Harrison DP. Low-pressure sorption-enhanced hydrogen production. *Ind Eng Chem Res* 2005;44(6):1665–9.
- [15] Yoon YI, Baek IH, Park SD. Enhancement of H_2 production by combination with CO_2 absorption in steam methane reforming in bench scale. *J Ind Eng Chem* 2007;13(5):842–9.
- [16] Abanades JC, Murillo R, Fernandez JR, Grasa G, Martínez I. New CO_2 capture process for hydrogen production combining Ca and Cu chemical loops. *Environ Sci Technol* 2010;44(17):6901–4.
- [17] Fernández JR, Abanades JC, Murillo R, Grasa G. Conceptual design of a hydrogen production process from natural gas with CO_2 capture using a Ca–Cu chemical loop. *Int J Greenhouse Gas Control* 2012;6:126–41.
- [18] Martini M, Martínez I, Romano MC, Chiesa P, Gallucci F, van Sint Annaland M. Increasing the carbon capture efficiency of the Ca/Cu looping process for power production with advanced process schemes. *Chem Eng J* 2017;328:304–19.
- [19] Martini M, van den Berg A, Gallucci F, van Sint Annaland M. Investigation of the process operability windows for Ca–Cu looping for hydrogen production with CO_2 capture. *Chem Eng J* 2016;303:73–88.
- [20] Abanades JC, Murillo R. Method for recovering CO_2 by means of CaO and the exothermic reduction of a solid, Patent EP09382169; 2009.
- [21] Grasa G, Navarro MV, López JM, Díez-Martín L, Fernández JR, Murillo R. Validation of the H_2 production stage via SER under relevant conditions for the Ca/Cu reforming process practical application. *Chem Eng J* 2017;324:266–78.
- [22] Fernández JR, Abanades JC, Murillo R. Modeling of Cu oxidation in adiabatic fixed-bed reactor with N_2 recycling in a Ca/Cu chemical loop. *Chem Eng J* 2013;232:442–52.
- [23] Alarcón JM, Fernández JR. CaCO_3 calcination by the simultaneous reduction of CuO in a Ca/Cu chemical looping process. *Chem Eng Sci* 2015;137:254–67.
- [24] Alarcón JM, Fernández JR, Abanades JC. Study of a Cu–CuO chemical loop for the calcination of CaCO_3 in a fixed bed reactor. *Chem Eng J* 2017;325(Supplement C):208–20.
- [25] Adanez J, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF. Progress in chemical-

- looping combustion and reforming technologies. *Prog Energy Combust Sci* 2012;38(2):215–82.
- [26] Adánez J, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Abad A, Palacios JM. Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Energy Fuels* 2004;18(2):371–7.
- [27] Arjmand M, Azad A-M, Leion H, Lyngfelt A, Mattisson T. Prospects of Al_2O_3 and MgAl_2O_4 -supported CuO oxygen carriers in chemical-looping combustion (CLC) and chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU). *Energy Fuels* 2011;25(11):5493–502.
- [28] Chuang SY, Dennis JS, Hayhurst AN, Scott SA. Development and performance of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Combust Flame* 2008;154(1–2):109–21.
- [29] García-Lario AL, Martínez I, Murillo R, Grasa G, Fernández JR, Abanades JC. Reduction kinetics of a high load Cu-based pellet suitable for Ca/Cu chemical loops. *Ind Eng Chem Res* 2013;52(4):1481–90.
- [30] Gayán P, Adánez-Rubio I, Abad A, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) process. *Fuel* 2012;96:226–38.
- [31] Gayán P, Forero CR, Abad A, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. Effect of support on the behavior of Cu-based oxygen carriers during long-term CLC Operation at temperatures above 1073 K. *Energy Fuels* 2011;25(3):1316–26.
- [32] Imtiaz Q, Kierzkowska AM, Broda M, Müller CR. Synthesis of Cu-rich, Al_2O_3 -stabilized oxygen carriers using a coprecipitation technique: redox and carbon formation characteristics. *Environ Sci Technol* 2012;46(6):3561–6.
- [33] Mattisson T, Järnäs A, Lyngfelt A. Reactivity of some metal oxides supported on alumina with alternating methane and oxygen application for chemical-looping combustion. *Energy Fuels* 2003;17(3):643–51.
- [34] Roux S, Bensakhria A, Antonini G. Study and improvement of the regeneration of metallic oxides used as oxygen carriers for a new combustion process. *Int J Chem Reactor Eng* 2006;4.
- [35] Rydén M, Jing D, Källén M, Leion H, Lyngfelt A, Mattisson T. CuO-Based oxygen-carrier particles for chemical-looping with oxygen uncoupling – experiments in batch reactor and in continuous operation. *Ind Eng Chem Res* 2014;53(15):6255–67.
- [36] Chuang SY, Dennis JS, Hayhurst AN, Scott SA. Kinetics of oxidation of a reduced form of the Cu-based oxygen-carrier for use in chemical-looping combustion. In: Yue G, Zhang H, Zhao C, Luo Z, editors. *Proceedings of the 20th international conference on fluidized bed combustion*. Berlin, Heidelberg: Springer, Berlin Heidelberg; 2010. p. 512–8.
- [37] Ishida M, Jin H, Okamoto T. Kinetic behavior of solid particle in chemical-looping combustion: suppressing carbon deposition in reduction. *Energy Fuels* 1998;12(2):223–9.
- [38] Liu X, Song F, Wen Z. A novel dimensionless form of unreacted shrinking core model for solid conversion during chemical looping combustion. *Fuel* 2014;129:231–7.
- [39] Maya JC, Chejne F. Modeling of oxidation and reduction of a copper-based oxygen carrier. *Energy Fuels* 2014;28(8):5434–44.
- [40] Noorman S, Gallucci F, van Sint Annaland M, Kuipers JAM. A theoretical investigation of CLC in packed beds. Part 2: Reactor model. *Chem Eng J* 2011;167(1):369–76.
- [41] Ortiz M, Gallucci F, Melchiori T, Spallina V, van Sint Annaland M. Kinetics of the reactions prevailing during packed-bed chemical looping combustion of syngas using ilmenite. *Energy Technology* 2016;4(10):1137–46.
- [42] Abad Secades A, Adánez Elorza J, Diego Poza LFd, García Labiano F, Gayán Sanz P. Effect of pressure on the behavior of copper-, iron-, and nickel-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Energy Fuels* 2006;20(1):26–33.
- [43] Szekely J, Evans JW. A structural model for gas–solid reactions with a moving boundary. *Chem Eng Sci* 1970;25(6):1091–107.
- [44] Go KS, Son SR, Kim SD. Reaction kinetics of reduction and oxidation of metal oxides for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33(21):5986–95.
- [45] Hossain MM, de Lasa HL. Reactivity and stability of Co-Ni/ Al_2O_3 oxygen carrier in multicycle CLC. *AIChE J* 2007;53(7):1817–29.
- [46] Hamers HP, Gallucci F, Williams G, Cobden PD, van Sint Annaland M. Reactivity of oxygen carriers for chemical-looping combustion in packed bed reactors under pressurized conditions. *Energy Fuels* 2015;29(4):2656–63.
- [47] San Pio MA, Gallucci F, Roghair I, van Sint Annaland M. Gas-solids kinetics of CuO/ Al_2O_3 as an oxygen carrier for high-pressure chemical looping processes: the influence of the total pressure. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42(17):12111–21.
- [48] Hu C-Y, Shih K, Leckie JO. Formation of copper aluminate spinel and cuprous aluminate delafossite to thermally stabilize simulated copper-laden sludge. *J Hazard Mater* 2010;181(1):399–404.
- [49] Abad Secades A, Adánez Elorza J, Corbella BM, Diego Poza LFd, García Labiano F, Gayán Sanz P, et al. Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel* 2004;1757:1749–57.
- [50] San Pio MA, Roghair I, Gallucci F, van Sint Annaland M. Investigation on the decrease in the reduction rate of oxygen carriers for chemical looping combustion. *Powder Technol* 2016;301:429–39.
- [51] Levenspiel O. *Chemical reactor engineering*. 3rd ed. Wiley; 1998.
- [52] Yagi S, Kunii D. Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds. *Symp (Int) Combust* 1955;5(1):231–44.
- [53] M. Matyka, Z. Koza, *How to Calculate Tortuosity Easily?*; 2012.
- [54] Fuller EN, Schettler PD, Giddings JC. New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Ind Eng Chem* 1966;58(5):18–27.

PUBLICACIÓN III



Validation of the H₂ production stage via SER under relevant conditions for the Ca/Cu reforming process practical application

G. Grasa^{a,*}, M.V. Navarro^a, J.M. López^a, L. Díez-Martín^a, J.R. Fernández^b, R. Murillo^a

^a Instituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

^b Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo, Spain

HIGHLIGHTS

- A reforming catalyst and CO₂ sorbent were tested for SER under suitable conditions for Ca/Cu process.
- The operational window for the materials has been determined.
- The system is able to process a CH₄ flow suitable for scaling up.
- The system is able to operate under pressure, and with aged materials.
- Experimental data have been successfully predicted by a pseudo-homogeneous reactor model.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 December 2016

Received in revised form 25 April 2017

Accepted 27 April 2017

Available online 29 April 2017

Keywords:

Sorption enhanced steam methane reforming

H₂ production

Pressurized fixed bed reactors

CO₂ capture

CaO–Ca₁₂Al₁₄O₃₃ sorbent

Ca/Cu process

ABSTRACT

The joint performance of a CaO-based sorbent and a Ni-based commercial catalyst has been assessed under relevant conditions for the SER stage in the Ca/Cu H₂ production process. These conditions comprise processing CH₄ space velocities suitable for the scaling up of the process, operation of the system at pressure, and testing materials that had experienced up to 200 oxidation/reduction cycles. The system, catalyst and CaO-based sorbent, was able to fulfil the SER equilibrium composition up to 2.5 kg CH₄ h^{−1} kg cat^{−1}, CH₄ space velocity that would allow the scaling up of the process. In this way, a gas stream containing up to 95% vol. H₂ was obtained at 923 K, steam to carbon ratios of 3.2 and 4, sorbent to catalyst weight ratios from 4 to 15 and for operation pressures between 1 and 9 bar. The effect of oxidation/reduction cycles on catalyst performance was assessed, and the mixture sorbent and aged catalyst was able to process up to 2.5 kg CH₄ h^{−1} kg cat^{−1}, corroborating the operational limit determined for the fresh materials.

The total operation pressure (from 1 to 9 bar) did not have an important influence on H₂ yield, and/or materials performance. Sorbent carbonation reaction rates up to 4.42 * 10^{−2} kmol h^{−1} kg sorb^{−1} were determined in the experiments, being this parameter responsible of the limit in CH₄ space velocity that can be successfully converted through this sorbent/catalyst system. The experimental results have been successfully described by a pseudo-homogeneous reactor model that incorporates the main kinetic expressions of the reactions involved in the SER stage.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

It is expected that worldwide demand for H₂ increases progressively in the next decades firstly as a result of demand from petroleum refineries and chemical industries and secondly due to the use of H₂ as a clean source of energy in a near future [1]. Otherwise, the necessity for developing new CO₂ capture technologies to mitigate the emissions from large scale power plants and industrial

processes will be an essential point to fulfil strict environmental regulations associated with climate change [2].

Under this background, there are emerging new chemical processes for large scale H₂ production from fossil fuels joined with CO₂ capture systems in order to reduce the costs and the energy penalty associated to close to commercial capture processes [3].

Steam Methane Reforming (SMR) is the most widely used technology to produce H₂ at commercial scale, producing around 50% of the H₂ worldwide. [4,5]. This process that is responsible of significant CO₂ emissions (9,1–8,9 kg CO₂/kg H₂), is followed by a two stages shift process to maximize CO conversion, and a pressure

* Corresponding author.

E-mail address: gga@icb.csic.es (G. Grasa).

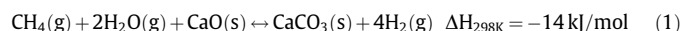
Nomenclature

C_i	concentration of component i in the reactor, kmol m^{-3}	R	ideal gas constant, $\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$C_{i,\text{in}}$	concentration of component i in the feed, kmol m^{-3}	R_j	rate of reaction j ($j = \text{I, II, III}$), $\text{kmol kg}^{-1} \text{h}^{-1}$
$C_{i,0}$	initial concentration of component i , kmol m^{-3}	S_c	Schmidt number, dimensionless
C_{pg}	specific heat capacity of the gas, $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	t	time, h
C_{ps}	specific heat capacity of the solid, $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	T	temperature, K
D_{eff}	axial mass dispersion coefficient, $\text{m}^2 \text{h}^{-1}$	T_w	reactor wall temperature, K
d_p	particle diameter, m	T_{gin}	feed gas temperature, K
D_r	inner diameter of the reactor, m	T_{in}	feed gas temperature, K
h_{fs}	fluid-gas heat transfer coefficient, $\text{kJ h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{K}^{-1}$	T_0	initial temperature of the solids in the reactor, K
H_{ri}	heat of reaction, kJ kmol^{-1}	T_{so}	initial solid temperature, K
h_w	heat transfer coefficient through the reactor wall, $\text{kJ h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{K}^{-1}$	u	superficial velocity of gas, m/h
k_{carb}	rate constant of CaO carbonation, h^{-1}	x_i	gas-phase mole fraction of component i , dimensionless
k_g	thermal gas conductivity, $\text{kJ h}^{-1} \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$	X	fractional carbonation conversion of CaO, dimensionless
k_j	rate constant of reaction j ($j = \text{I, II, III}$), $\text{kmol bar}^{0.5} \text{kg}^{-1} \text{h}^{-1}$	X_{max}	maximum fractional carbonation conversion of CaO, dimensionless
K_i	adsorption constant of component i , $i = \text{CO, H}_2, \text{CH}_4$ bar^{-1} ; $i = \text{H}_2\text{O}$ dimensionless	z	axial coordinate in bed, m
K_j	equilibrium constant of reaction j , $j = \text{I, II}$ bar^2 ; $j = 3$ dimensionless	Greek letters	
k_{fs}	fluid-gas mass transfer coefficient, m h^{-1}	ε	bed void fraction, dimensionless
L	reactor length, m	φ_{ij}	stoichiometric coefficient of component i , dimensionless
M_{CaO}	molecular weight of CaO, kg kmol^{-1}	ρ_{CaO}	apparent density of CaO-based material, kg m^{-3}
M_g	molecular weight of the gas, kg kmol^{-1}	ρ_{cat}	apparent density of reforming catalyst, kg m^{-3}
P	total pressure, bar	ρ_g	gas phase density, kg m^{-3}
Pe_{az}	Peclet number, dimensionless	ρ_s	apparent density of the two mixed solids in the reactor, kg m^{-3}
P_i	partial pressure of component i , bar	η	effectiveness factor, dimensionless
P_{in}	pressure at the reactor entrance, bar	ν_{CO_2}	gas-phase mole fraction of CO_2 , dimensionless
P_r	Prandtl number, dimensionless	$\nu_{\text{CO}_2,\text{eq}}$	gas-phase equilibrium mole fraction of CO_2 , dimensionless
r_{carb}	rate of CaO carbonation, $\text{kmol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$	μ_g	viscosity of gas, bar h
Re	Reynolds number, dimensionless		
r_i	rate of formation/consumption of component i , $\text{kmol kg}^{-1} \text{h}^{-1}$		

swing adsorption unit (PSA) when looking for H_2 purities greater than 95% [4,6].

Although there are well-established and efficient routes to capture diluted CO_2 from different gas streams to produce a concentrated stream suitable for geological storage, the development of new technologies that allow reducing even more the CO_2 capture cost is still needed. In this context, the sorption enhanced steam methane reforming (SER) arises as a novel intensified process that combines the H_2 production with inherent CO_2 capture in a single system.

In the SER process, the reforming water gas shift (WGS) reactions and the removal of CO_2 take place simultaneously in one single stage in presence of a catalyst and a CO_2 sorbent (Eq. (1)). The use of a CaO-based material allows the CO_2 to be removed from the gas phase as soon as it is produced, forming CaCO_3 [7]. According to thermodynamic predictions and experimental results, it is possible to obtain more than 95% vol. H_2 (on a dry basis) using CaO as sorbent in the range of temperatures from 923 to 1023 K [7]. The CO_2 sorption reaction (i. e. the carbonation of CaO) is exothermic and supplies “in situ” the heat required for carrying out the endothermic reforming process.



As a product gas with almost pure H_2 is obtained directly from the reformer, the downstream purification process is simplified. The presence of sorbent minimizes the formation of coke allowing for a reduction of the steam excess in the reformer, and the operation at lower temperature favours the use of cheaper materials in the reactor units [7–10].

The cyclic operation of the process requires the regeneration of the sorbent through the calcination of the CaCO_3 formed. This reaction is highly endothermic and it must be performed in a CO_2 -rich atmosphere if the process aims at zero emission by introducing the subsequent steps of CO_2 purification, compression and geological storage. Additional energy is required to reach the high calcination temperatures that equilibrium demands (above 1173 K in pure CO_2 at atmospheric pressure) [11]. Several process configurations, which include the use of interconnected fluidised bed reactors, have been proposed to solve the regeneration of the sorbent while the CO_2 capture is achieved. As for example, the oxy-combustion of additional CH_4 or off gas from a H_2 PSA unit in the calciner reactor [6,12–14], the indirect heat transfer through high temperature surfaces [15–18], the heating by direct contact with hot solids from an air-blown combustion chamber [19,20], or the use of chemical looping combustion (CLC) systems making use of the large heat-transfer capacity of NiO [21] that come from an oxidation stage at temperatures above 1273 K. In the recent years innovative processes have proposed the use of a redox-loop to provide the energy required to drive the regeneration of the sorbent as the Ca/Cu H_2 production process [22–24] that aims for pressurized H_2 production with reduced CO_2 emissions, or the SER-CLC where part of the energy required to drive the calcination of the sorbent comes from a Ni/NiO redox loop [25]. The present manuscript is focussed on the Ca/Cu looping process [22,24], that it is based on a patent by Abanades and Murillo [23]. It incorporates a second chemical loop, Cu/CuO, to the CaO/ CaCO_3 loop in the SER process. In this way, the exothermic reduction of CuO with H_2 , CO or CH_4 provides the energy to simultaneously drive the calcination of CaCO_3 . The

coupling of both endothermic and exothermic reactions in one single stage allows for higher integration as the heat is directly transferred without the need for intermediate heat exchange devices. The basic Ca/Cu looping process consists of a sequence of three main reaction steps (see Fig. 1a), which are adiabatically carried out in fixed-bed reactors operating in parallel. In the first stage, an enriched stream of H_2 is produced by the SER of methane in the presence of a reforming catalyst, a CaO-based sorbent and a Cu-based solid. This process stage has been designed to take place at 873–1023 K, steam-to-methane molar ratios (S/C) between 2.5 and 5, and pressures between 10 and 35 bar in order to achieve high H_2 production yields with high CO_2 capture efficiencies [26]. These conditions are not far from those of the H_2 production stage in any other SER process operating in pressurized fixed bed reactors. In the next step, the Cu-based material is oxidized with diluted air at a high pressure. A low content of oxygen in the feed moderates the bed temperature increment during the oxidation of Cu to CuO, thereby avoiding the decomposition of $CaCO_3$ by partial calcination [27]. In the following reaction stage, the calcination of the $CaCO_3$ formed during the SER is accomplished by means of the simultaneous reduction of CuO with a gaseous fuel at atmospheric pressure. A suitable CuO/ $CaCO_3$ molar ratio in bed composition has to be selected to ensure that the heat released during CuO reduction is sufficient to completely decompose the $CaCO_3$ without any external energy supply [28–30]. A complete heat management strategy has been developed to allow the Ca/Cu process running in an adiabatic cycle (See Fig. 1b extracted from Fernández et al. [24]). In this way, the inclusion of intermediate stages in the process (B' and C' in Fig. 1b) that would adequate the bed temperature for the subsequent process stage has been described in detail in the works by Fernández et al. [24] and Martínez et al. [31]. These works solved the complete mass and energy balances of the process for a H_2 production plant [24,31], and a power production plant from natural gas reforming with CO_2 capture [32]. The published works delimited the operational window for the Ca/Cu process and gave a complete description of the gas streams (temperature, pressure and composition) and bed of solids (temperature and composition).

Regarding the operation and reactor design, dynamic reactor models have been developed to study the transient behavior of systems in fixed beds and to identify suitable operating conditions [33]. In a recent FP7 project, ASCENT [34], the viability of the critical reduction/calcination stage of the Ca/Cu process has been

demonstrated at a laboratory scale under pseudo-adiabatic conditions [35]. From a process perspective, simulations integrating the Ca/Cu looping process to power systems [31,36,37] have shown that high CO_2 capture efficiencies are achievable with moderate efficiency penalties with respect to natural gas combined cycle (NGCC) systems without CO_2 capture.

The Ca/Cu looping process requires functional materials, which must be able to be carbonated and calcined maintaining high CO_2 uptake (in the case of CaO-based sorbents), to be oxidized and reduced showing high O_2 carrying capacity (in the case of Cu-based solids) or exhibit sufficient catalytic activity (in the case of the reforming catalyst) over many cycles. In recent years, good progress has been made in the development of high-performance materials with direct application to the Ca/Cu looping process, as their characteristics are not very far from those of functional materials required in processes as CLC and conventional SER processes. Thus, CaO-based sorbents with stable CO_2 sorption capacity, and up to 30% wt active CaO, have been obtained through different synthesis routes [38–41]. Copper-based oxygen carriers with sufficient active content (Cu loads over 60% wt) have been developed [42], which are resistant to agglomeration and deactivation in the long term. Finally, some recent works are oriented to the development of composite materials containing CaO and CuO [29,30,43,44] and/or CaO and Ni acting as reforming catalyst [45,46] that have been tested in TGA, and fixed bed reactors. However, in general these materials are still immature with respect to the use of individual pellets and important efforts on their development are required to experimentally prove the advantages of composite materials.

The present work evaluates the H_2 production via SER within conditions of the Ca/Cu looping process. These conditions include the operation of the process under pressure, at a relatively high S/C and moderate temperature [7,26,47]. In this H_2 production stage, the Cu-based material will act as inert, because although Cu is a well-known catalyst for the WGS reaction, it presents low activity at the temperature range of operation for the H_2 production stage [48] and the final product gas composition will be mainly determined by sorbent reactivity [26,47]. The presence of Cu in the reactor would affect to the thermal ballast and to the total amount of sorbent material that can be allocated in a given reactor volume. This last fact will determine the duration of the H_2 production stage that will end when the sorbent saturates. For these reasons, the presence of Cu has been avoided during the experimental campaign, and the work has been focussed on

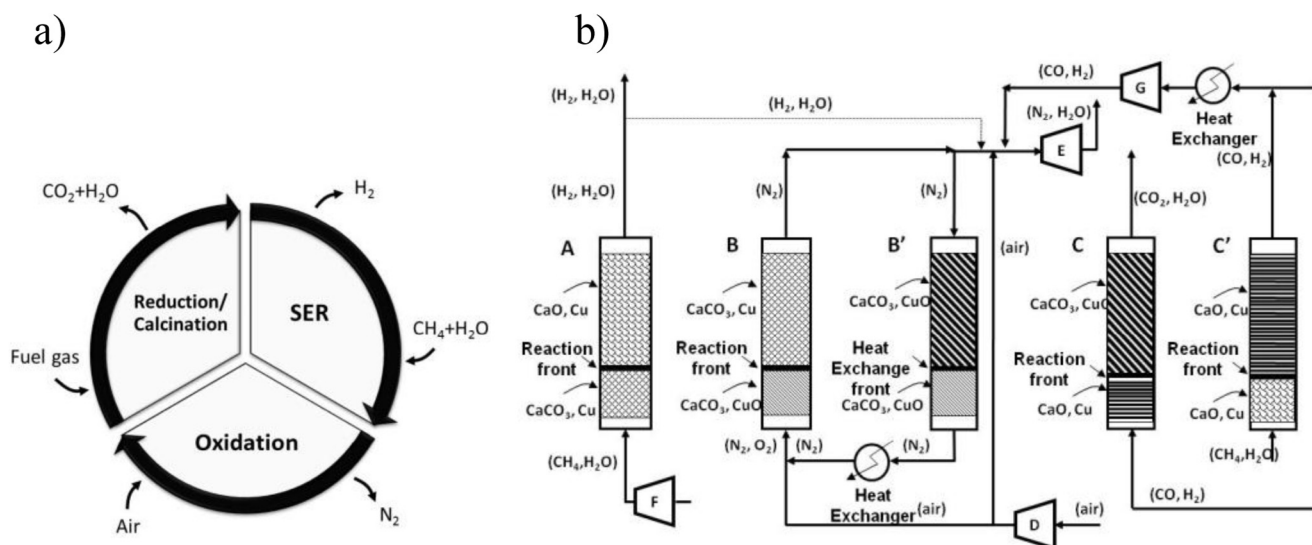


Fig. 1. a) H_2 production Ca/Cu looping process concept. b) Example of complete Ca/Cu looping cycle configuration extracted from Fernández et al. [24].

Table 1
SER tests experimental conditions.

Experimental set-up	Particle size cut (μm)	Bed length (m)	MHSV ($\text{kg CH}_4 \text{ h}^{-1} \text{ kg cat}^{-1}$)	Z	S/C	Total operation pressure (bar)
Micro-fixed bed	100–200	0.02–0.04	0.75–2.5	4–15	4	1
Bench-scale fixed bed	600–1000	0.15	1.78–4.0	5	3.2	1
Bench-scale fixed bed	600–1000	0.15	2.5	5	3.2	1–9

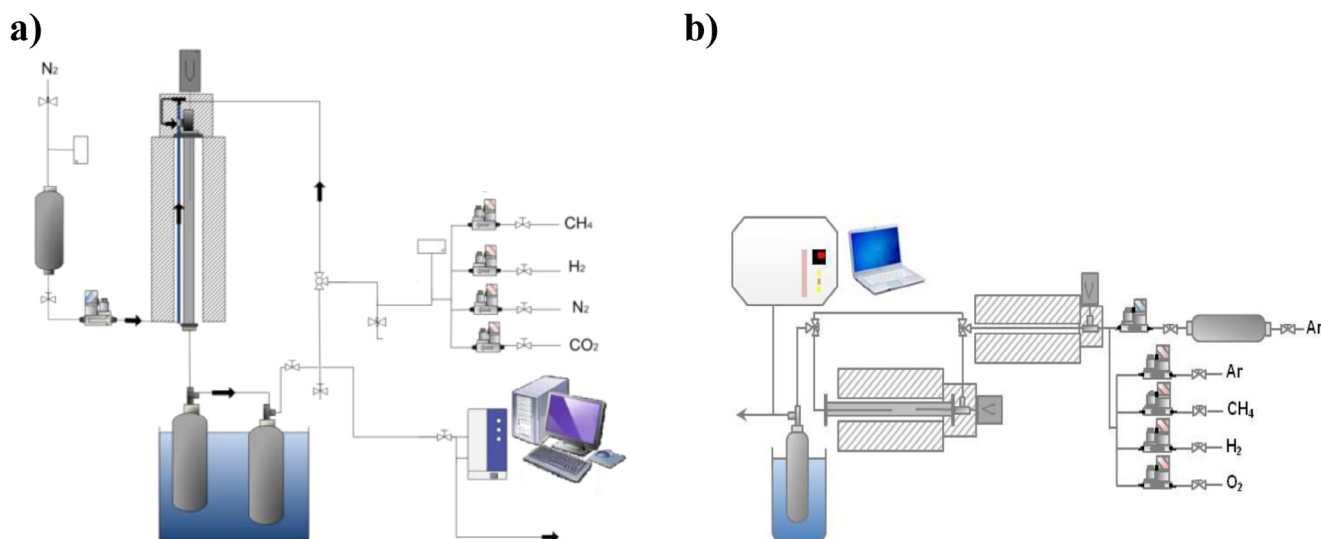


Fig. 2. Experimental set ups. a) bench-scale fixed bed reactor, b) micro-fixed bed reactor.

proving the viability of the use of a commercial Ni catalyst (HiFUEL® R110) and a sorbent material, that has shown sufficient CO_2 carrying capacity and reaction kinetics to sustain the process [49,12]. There are no significant number of papers in the literature evaluating the performance of materials those have experienced a relevant number of reaction cycles for the process. In this way, the main contribution of this work will be to assess the performance of materials with a lifetime representative for the process, and evaluate whether the operation limits of the system (sorbent and catalyst) in terms of CH_4 space velocity referred to the catalyst content in bed are affected by the number of reaction cycles and/or operation under pressure. The experimental tests will comprise the operation of a fixed-bed reactor under pressure, in a range of MHSV (mass hourly space velocity of CH_4) expected for the process at higher scale, with an aged catalyst and along multiple oxidation/reduction/reforming cycles always looking for the highest CH_4 flow to be converted with the lowest amount of catalyst possible. The experimental values have been also validated through a dynamic reactor model that incorporates existing knowledge on kinetics and basic assumptions about gas flow and heat transfer.

2. Materials and methods

2.1. Description of the materials: Sorbent and catalyst

A $\text{CaO-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ material has been selected as CO_2 sorbent. Natural limestone and calcium aluminate cement were used as raw materials of the synthetic sorbent. The material was synthesised by mechanical mixing followed by an agglomeration process, and finally a calcination stage. First, natural limestone was milled ($d_p < 75 \mu\text{m}$) and later calcined in air for 2 h at 1173 K, producing 55.59% wt of solid residue. Main components of calcined limestone were 97.85% wt of CaO, 0.19% wt of MgO and 1.92% wt of Na_2O .

Calcium aluminate cement is a commercial product from cement industry mainly composed of aluminium, iron and calcium oxides. The principle of this synthesis route is that the CaO reacts, at high temperature, with the Al_2O_3 from the aluminate cement to form $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, bringing chemical and mechanical stability to the sorbent material [40,12]. The sorbent material was prepared by mixing in a shear agglomerator a 10% wt calcium aluminate cement with calcined natural limestone, while drop wise of a 10% wt poly-ethylene glycol aqueous solution addition. Two fraction of different particle size cut of 100–200 μm and 600–1000 μm were used in the experimental test campaigns.

The catalyst used in this work (HiFUEL® R110) was a commercial reforming catalyst provided by the Johnson Matthey Company. It is a Ni based catalyst supported on CaAl_2O_4 for steam reforming of natural gas. This solid was available in pellet form and it was crushed and sieved to produce two different particle size cuts 100–200 μm and 600–1000 μm for the experimental tests. The Ni content in the material ranged from 15.9 to 20% wt, as determined by element analysis within this current study.

Three experimental set-up have been used for the experimental work described in the paper: a TGA apparatus that allowed aging the catalyst and determining the evolution of CO_2 carrying capacity of the CaO-based sorbent, a micro-fixed bed reactor that allowed testing the catalyst together with the sorbent through oxidation/reduction/reforming cycles, and a bench-scale fixed bed reactor that allowed testing the materials in a wide range of CH_4 MHSV and pressure. Their descriptions are comprised in the following paragraphs.

2.2. TGA apparatus

The catalyst was aged through oxidation/reduction cycles, in a TGA apparatus that consists of a quartz tube with a suspended platinum basket that is placed inside a furnace. The temperature

and sample weight were continuously controlled and recorded on a computer. The reacting gas mixture was regulated by means of mass flow controllers and fed in through the bottom of the quartz tube. The routine for the TGA cycling was: heating up to 1123 K in N₂ (50 K·min⁻¹ heating rate); a reduction stage at 1123 K with 10% vol. H₂ in N₂ for 5 min; 1 min in N₂ atmosphere; and a 5 min oxidizing stage with 20% vol O₂ in N₂. The reduction/oxidation routine was repeated up to 200 times. After cycling, the sample was cooled down to room temperature in N₂. 0.1 g of catalyst was loaded in the TGA. This TGA was also used to determine the evolution of CO₂ carrying capacity of the CaO-based sorbent with the number of reaction cycles at meaningful conditions for the process according to the following routine: 15 min of carbonation at 923 K, 15% vol CO₂/15% vol H₂O in air. The sorbent calcination was performed at 1123 K in a 70% vol CO₂ in air. Dedicated experiments were performed to determine sorbent apparent carbonation kinetics at 923 K and 10% vol CO₂ in air.

2.3. Micro-fixed bed reactor

Mixtures of catalyst and CO₂ sorbent, were tested in a micro-fixed bed reactor capable of allocating up to 0.8 g of material, to assess the effect that the oxidation/reduction stages could have on materials performance. The reactor was a 300 mm long tubular quartz reactor, with an inner diameter of 6.8 mm. The different sorbent/catalyst weight ratios (*Z*) tested resulted in total bed lengths from 20 mm to 40 mm. The reactor was located in a cylindrical electrically heated oven whose temperature was controlled by a PID controller and a thermocouple placed in the centre of the bed of sample. The gas mixture that enters the reactor was generated by a set of mass flow controllers calibrated for CH₄, H₂, O₂, Ar and water. The water flow was mixed with Ar and CH₄ and evaporated in a stainless steel pipe heated at 673 K by a cylindrical electric furnace connected to a temperature controller. Different feeding mixtures were stabilized in a secondary line before passing through the reactor where the catalyst and sorbent were placed. After the reactor, a recovery system to condense water was disposed. Finally, aliquots of the gas stream were on line analysed using a quadrupole spectrometer (Omnistar, Pfeiffer Vacuum). The routine for the tests was as follows: the mixture sorbent/catalyst was heated in Ar, in situ oxidized and reduced at 1123 K in a 30% vol O₂ and 20% vol H₂ for 30 min, respectively. The total flow was set as 1.8 Nl h⁻¹. The system was cooled down to 923 K and the SER test was performed at a fixed S/C ratio of 4 and at a set of MHSV. The MHSVs tested ranged from 0.75 kg CH₄ h⁻¹ kg cat⁻¹ to 2.5 kg CH₄ h⁻¹ kg cat⁻¹, with and without inert Ar. Between SER tests, steps of oxidation/reduction under conditions described above were carried out to calcine the sorbent and to reduce the catalyst simulating the steps of the SER coupled to the Ca/Cu looping process. The changes in temperature between reaction stages took place at a heating rate of 40 K min⁻¹.

2.4. Bench-scale fixed bed reactor

A tubular stainless steel fixed bed reactor with an internal diameter of 16.4 mm was used to explore the operational limits in terms of CH₄ space velocity (expressed as MSHV) and to determine the effect of total operation pressure on the SER stage, for the fresh materials. The reactor was placed inside a tubular electrically heated oven controlled by a PID controller and a thermocouple on the surface of the bed [12]. This reactor allowed testing mixtures of catalyst and sorbent up to 30 g, resulting in bed heights of 0.15 m. The system allowed feeding CH₄, N₂, CO₂ and H₂ by means of the corresponding mass flow controllers. Water was fed from a pressurized vessel through a mass flow controller. The water flow was evaporated and steam was then mixed with the N₂ and CH₄ flows before entering the reactor. Downstream the fixed bed, the product gas passes through a condenser to remove moisture before analysis. The system has also a valve that regulates and controls the pressure, allowing operation up to 10 bars. Finally, aliquots of the gas stream were on line analysed (IR-analysis and heat conductivity analysis, with an extractive analyser SICK GMS810), in this way the concentration of H₂, CH₄, CO and CO₂ in the gas product stream was determined and N₂ was used as an internal standard to quantify the total gas production. In this rig, the effect of CH₄ space velocity from 1.78 to 4 kg CH₄ h⁻¹ kg cat⁻¹ (at 1 bar) and the effect of total pressure from 1 to 9 bar (at 2.5 kg CH₄ h⁻¹ kg cat⁻¹) on product gas composition was analysed at a given temperature of 923 K and a S/C molar ratio of 3.2. The routine for the tests included a catalyst pre-reduction and simultaneous sorbent calcination stage performed at 1148 K in a 15% vol H₂ in N₂ gas stream (total flow 77 Nl h⁻¹). The duration of this stage was extended until CO₂ release, and H₂ consumption were not observed. In this way, two batches of materials have been used in the tests performed in this rig: the first batch was used for the experiments at atmospheric pressure, and the second batch was used for the experimentation under pressure. In between the SER tests, the bed material was calcined always avoiding catalyst oxidation, as the influence of the oxidation/reduction cycles was evaluated in the micro-fixed bed reactor described above. Heating and/or cooling rates in between reaction stages at different temperature was set at 40 K min⁻¹. See Table 1 that compiles the experimental conditions of the SER tests performed in this work (Fig. 2).

2.5. Characterization

The catalyst has been characterized by TPR analysis to determine the main temperatures of reducible species present in the material, fresh and aged. The analysis has been performed in a PulseChemisorb 700 of Micromeritics within a measuring range from 318 K to 1173 K. XRD analysis was performed to determine the crystalline phases and mean crystallite sizes for the fresh and used

Table 2
Mass and energy balances used in the model.

Component molar balances	
$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} = -u_g \frac{\partial C_i}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} (D_{eff} \frac{\partial C_i}{\partial z}) + \eta(1 - \varepsilon)r_i\rho_i$	(2)
Energy balance	
$(1 - \varepsilon)\rho_s C_{ps} + \varepsilon\rho_g C_{pg} \frac{\partial T}{\partial t} = -u_g \rho_g C_{pg} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} (\lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial z}) - \Sigma \eta_i(1 - \varepsilon)H_{ri} + h_w(T_w - T) \frac{4}{D_r}$	(3)
Where h_w is the wall-bed heat transfer coefficient calculated according to [68]	
$h_w = 2.03 \frac{kg}{Dr} Re^{0.8} \exp(-\frac{6dp}{Dr}); Re = \frac{u_g \rho_g d_p}{\mu}$	(4)
Momentum balance, Ergun equation	
$\frac{dp}{dz} = -150 \frac{\rho_g u_g (1 - \varepsilon)^2}{d_p^3 \varepsilon^3} + 1.75 \frac{\rho_g u_g^2 (1 - \varepsilon)}{d_p \varepsilon^3}$	(5)

Table 3
The axial mass and heat dispersion coefficients.

Axial mass dispersion coefficient [69]	
$D_{eff} = \left[\frac{0.73}{Re_{sc}} + \frac{0.5}{\varepsilon + \frac{0.73}{Re_{sc}}} \right] u_g d_p$	(6)
Effective axial heat dispersion [70]	
$\lambda_{eff} = \lambda_{obed} + \frac{R_g P_i k_g}{Pe_{az}} + \frac{R_g^2 P_i^2 k_g^2}{6(1-\varepsilon)N_u}$	(7)
Where λ_{obed} is calculated according to [71]	
$\lambda_{obed} = \left(\frac{k_g}{k_g} \right)^{0.28 - 0.757 \log(\varepsilon) - 0.057 \log \left(\frac{k_g}{k_g} \right)}$	(8)
In which Pe_{az} is calculated according to [72]	
$Pe_{az} = \frac{2p}{1-\varepsilon}; p = 0.17 + 0.29e^{\left[\frac{-24}{Re} \right]}$	(9)
Gas-to-particle heat transfer coefficient [73]	
$N_u = 2 + 1.8Re^{0.5}Pr^{0.33}$	

Table 4
Equations, kinetic and equilibrium parameters in SMR [54–56].

$R_1 = \frac{1}{(DEN)^2} \frac{k_1}{P_{H_2}^2} \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_1} \right)$	(10)
$R_2 = \frac{1}{(DEN)^2} \frac{k_2}{P_{H_2}^2} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_2} \right)$	(11)
$R_3 = \frac{1}{(DEN)^2} \frac{k_3}{P_{H_2}^2} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_3} \right)$	(12)
$DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	(13)
$r_{CH_4} = -R_1 - R_2$	(14)
$r_{H_2O} = -R_1 - 2R_2 - R_3$	(15)
$r_{H_2} = 3R_1 + 4R_2 + R_3$	(16)
$r_{CO_2} = R_2 + R_3$	(17)
$r_{CO} = R_1 - R_3$	(18)
$r_i = \sum_{j=1}^3 \varphi_{ij} R_j$ (i = 1–5 component: CH ₄ , H ₂ O, H ₂ , CO ₂ , CO, j = 1–3)	(19)
$K_1 = \frac{1}{\exp(0.2513Z^2 - 0.3665Z^2 - 0.58101Z^2 + 27.1337Z - 3.2770)} \text{bar}^2$	(20)
$Z = 1000/T - 1; K_2 = K_1 K_3$	(21)
$k_1 = 1.842 \cdot 10^{-4} \exp \left[\frac{240100}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{648} \right) \right] \text{kmol bar}^{0.5} \text{kg}^{-1} \text{cat h}^{-1}$	(22)
$k_2 = 2.193 \cdot 10^{-5} \exp \left[\frac{243900}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{648} \right) \right] \text{kmol bar}^{0.5} \text{kg}^{-1} \text{cat h}^{-1}$	(23)
$k_3 = 7.558 \exp \left[\frac{67130}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{648} \right) \right] \text{kmol kg}^{-1} \text{cat h}^{-1} \text{bar}^{-1}$	(24)
$K_{CH_4} = 0.179 \exp \left[\frac{38280}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{823} \right) \right] \text{bar}^{-1}$	(25)
$K_{H_2O} = 0.4152 \exp \left[\frac{88680}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{823} \right) \right] \text{bar}^{-1}$	(26)
$K_{H_2} = 0.0296 \exp \left[\frac{82900}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{648} \right) \right] \text{bar}^{-1}$	(27)
$K_{CO} = 40.91 \exp \left[\frac{70650}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{648} \right) \right] \text{bar}^{-1}$	(28)
$\frac{dX_{carb}}{dt} = \frac{K_{carb}}{P_{H_2}} (X_{max} - X)(v_{CO_2} - v_{CO_2,eq})$	(29)
$r_{carb} = \frac{1}{M_{CaO}} \left(\frac{dX_{carb}}{dt} \right)$	(30)
$C_{CO_2,eq} = \frac{5.045 \times 10^{11}}{T} \exp \left(\frac{-20474}{T} \right)$	(31)
$k_{carb} = 2160 \text{ h}^{-1}$	(32)
$\eta = 0.3$	(33)
$q = 0.3$	(34)

materials in an X-ray diffractometer Bruker AXS D8ADVANCE using Cu K α radiation. Scanning electron microscopy (SEM) coupled to energy dispersive X-ray (EDX) using a Hitachi S-3400 N was applied in order to determine the morphology and nickel distribution in the surface of the samples. The fresh samples (sorbent and catalyst) were also texturally characterized, though Hg porosimetry to determine the total pore volume and the pore size distribution, N₂ adsorption to determine its BET surface, and He pycnometry to determine its true (or skeleton) density.

3. Model description

A pseudo-homogeneous fixed-bed reactor model has been used to describe the performance of the reactor during the SER stage. This operation has been simulated by means of a dynamic model, since the sorption enhanced reforming is time-dependent, being the CO₂-sorbent gradually converted in the course of the process. A multi-component system with overall mass and energy balances

Table 5
Main textural properties of the fresh materials.

	ρ (g/cm ³)	$\varepsilon_{particle}$	S_{BET} (m ² /g)	Mean pore size (nm)
Ni catalyst	3.4	0.41	25	14
CaO-Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	2.71	0.48	16	80

with pressure drop was employed in the simulation, adopting the following assumptions: plug flow with mass and thermal dispersion in the axial direction, negligible radial temperature and radial concentration gradients, negligible inter-particle concentrations and temperature gradients at the scale of millimeters, ideal gas behavior, a constant bed void fraction, perfect mixing of the solids and a uniform particle size. An overview of the mass and energy balances is given in Table 2. The axial mass and heat dispersion coefficients are calculated by the equations listed in Table 3.

The high value of the wall-bed heat transfer coefficient (h_w) calculated assuming the operating conditions of this work indicates that the system performs under pseudo-isothermal conditions. The kinetics of steam reforming and water gas shift reactions have been extensively studied in the literature [50,51]. On the basis of previous works about SER [8,9,52,53], the kinetics reported by Xu and Froment [54,55] were assumed in this work. The expressions for the calculation of these kinetics and equilibrium parameters are listed in Table 4. The carbonation of calcium oxide is described using the empirical equation obtained by Rodriguez et al. [56] to interpret the pilot results from the capture of CO₂ by CaO, which is consistent with earlier studies published on carbonation of CaO [57–59]. The effect of the operation at a high pressure on carbonation kinetics is also incorporated in the model (q factor), as it is assumed in a recent work on SER in pressurized fixed beds [33]. A factor (η) has been assumed in the model to tackle the mass transfer resistances at particle level, and also to describe the possible reduction of catalyst activity with respect to the kinetics obtained by Xu and Froment [54], simplification that has been adopted by different authors in the literature [8,59]. An equal value of η of 0.3 has been considered in this work for all the reactions involved in the SER stage. The volume fraction of CO₂ in the equilibrium is estimated using the equation obtained by Baker [11]. The equations used to calculate the carbonation kinetics and the CaCO₃/CaO/CO₂ equilibrium are also listed in Table 4. The mathematical model is mainly composed of partial differential equations, algebraic equations, and initial and boundary conditions. The model was implemented and solved by MATLAB programming software. The partial differential equations for each gas component (i. e. CH₄, H₂O, H₂, CO, CO₂) were converted to a set of ordinary differential equations with initial conditions by discretizing the spatial derivative in axial direction (z) using finite differences both for the first and for the second order. For finite differences, the reactor length was divided into 50 sections with 51 nodes, which allows a reasonable speed calculation to be achieved together with good accuracy in the simulations. The initial and boundary conditions in the equations listed in Table 2 are as follows:

$$C_i = C_{i,0} \quad T = T_{s_0} \quad \text{at } t = 0 \quad (35)$$

$$C_i = C_{i,n} \quad T = T_{g,n} \quad P = P_{in} \quad \text{at } z = 0 \quad (36)$$

The system formed by the differential and algebraic equations was simultaneously solved using a MATLAB tool called “ode15 s. m”, which is a function implemented to calculate initial value problems in stiff differential equations. It must be highlighted that the model has been previously validated against experimental data taken from previous works on SER in fixed-bed reactors [8,59,60].

4. Results and discussion

4.1. Materials characterization

Textural characterization of the catalyst and CaO based sorbent are summarised in Table 5. The mean pore size value was calculated with the BJH method from the desorption branch. It is observed that while the Ni catalyst is a *meso*-porous material, the sorbent is a macroporous material with a lower surface area. Fig. 3a) shows the XRD pattern of the reduced and cycled catalyst (200 oxidation/reduction cycles) where the characteristic peaks of reduced Ni, Al_2O_3 and $\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$ phases are observed for both samples. From this pattern, the initial Ni crystallite size was calculated by Rietveld method as 9 nm, and it increased up to 55 nm for the aged catalyst (material that had experienced 200 oxidation/reduction cycles). Fig. 3b) illustrates the presence of CaO and $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ as main phases in the fresh sorbent structure.

Fig. 4 includes SEM micrographs of the fresh and aged catalyst, both in reduced form. Simultaneously, EDX analysis determined a similar amount of Ni in both catalyst samples that was concentrated in the brightest spots detected in the micrographs. As it can be observed, the initial good dispersion of Ni on to the inert support typical of the reduced catalyst is altered for the aged sample that presents an increment in the number and size of Ni aggregates (brightest spots). The increase of the crystal size and formation of surface aggregates are facts known to reduce active surface and, therefore, might affect to catalyst activity.

Fig. 5 presents the H_2 -TPRs of the fresh and aged catalyst samples. It enables to identify the different Ni phases present in the fresh catalyst and how the structure of the materials has evolved due to the oxidation/reduction cycles experienced. In this figure, three main peaks are observed for the fresh catalyst. The peak at about 613 K is ascribed to the reduction of weakly bound NiO species, commonly known as “free nickel” [61]. The peak placed around 853 K can be attributed to bidimensional NiO monolayer [62,63]. The peak present at the highest temperature of 973 K can be assumed to be produced by the reduction of NiO in moderate interaction with the support forming amorphous Ni-Ca-Al

[62,63]. The data correspondent to the cycled sample, indicate that the reducibility of the material has improved because there is only one H_2 consumption peak comparable in area to the fresh sample ($62.9 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and $67.2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectively) that has shifted to 687 K, close to the typical temperature of weakly bound NiO species. The ease of NiO reduction indicates the presence of larger metallic Ni that could be also coherent with the increment on the Ni crystallite size determined for the cycled sample through XRD analysis [61].

With respect to the sorbent material its textural properties (Table 5) do not differ in great extent from CaO of natural limestone in terms of porosity, BET surface and material density [64]. Two aspects related to sorbent that need to be proved to be sufficient to sustain the process, are its CO_2 carrying capacity and reactivity towards the carbonation reaction. Fig. 6a) shows the evolution of sorbent CO_2 carrying capacity with the number of reaction cycles obtained in the TGA apparatus under reference conditions meaningful for the process described in the experimental section. Up to 100 reaction cycles were performed to determine the stability of the materials, and the results showed that the material is able to capture up to 0.2 g. CO_2/g . calcined material in the long term. This is approximately 3.5 times the CO_2 carrying capacity that presents a standard CaO from natural limestone [39]. Fig. 6a) also includes the theoretical curve that fitted the experimental data according to Eq. (37) and serves to estimate the evolution of CO_2 carrying capacity of the material (X, expressed as g CO_2/g calcined sorbent) along the number of reaction cycles (N), with two parameters: $k = 0.5$ that is defined as sorbent deactivation constant and $X_r = 0.17$ that would correspond to the sorbent residual capacity for an infinite number of cycles [65].

$$X = \frac{1}{\frac{1}{1-X_r} + kN} + X_r \quad (37)$$

Fig. 6b) shows the evolution of CaO molar conversion with time (2nd cycle as an example), at 923 K and 0.1 bar CO_2 in air. From the experimental conversion curve, the carbonation constant ($k_{\text{carb}} \text{ h}^{-1}$) has been determined according to Eq. (29) in Table 4 [56] as 2160 h^{-1} . According to the experimental results, data from the

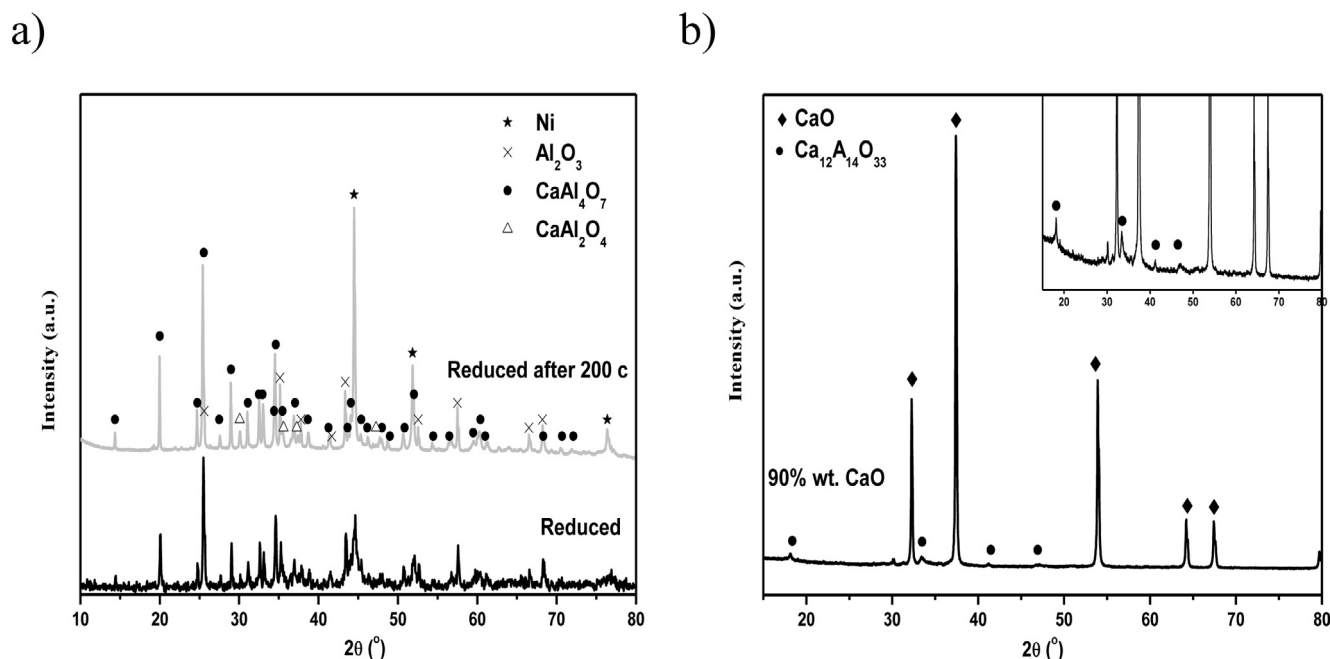


Fig. 3. XRD patterns of a) reduced Ni Catalyst after different number of oxidation/reduction cycles and b) calcined CaO/ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ sorbent.

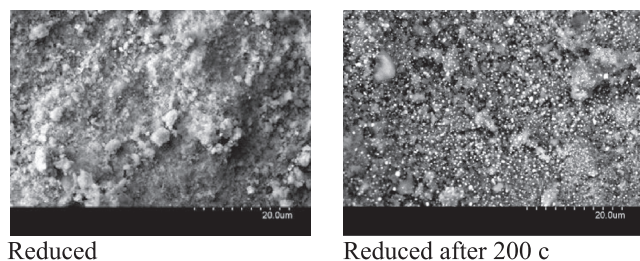


Fig. 4. SEM images of reduced Ni Catalyst after different number of oxidation/reduction cycles.

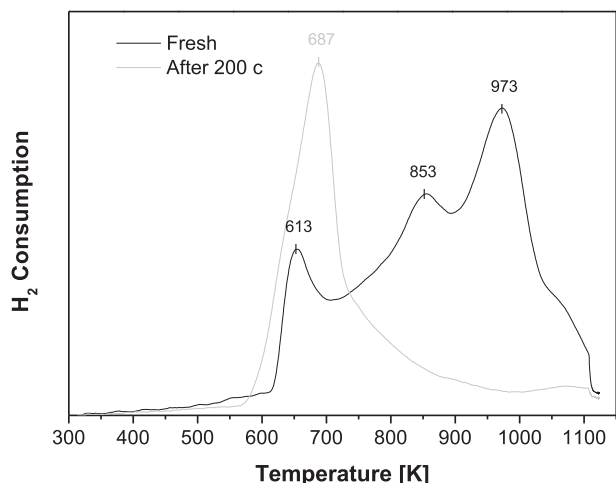


Fig. 5. H_2 -TPR profiles of Ni Catalyst, fresh and aged.

literature [49], and the modelling results presented by Fernández et al. [26] the sorbent material would allow for sharp breakthrough curves.

4.2. Sorption enhanced reforming tests

a) Effect of MHSV

According to published work on the modelling of H_2 production via SER process, CH_4 space velocities in the SER stage between 0.75 and $1 \text{ kg } CH_4 \text{ h}^{-1} \text{ kg cat}^{-1}$ would be sufficient to sustain the

process [26,47,52,66]. In this way, aiming to explore the operational limits in terms of CH_4 mass hourly space velocity (expressed as $\text{kg } CH_4 \text{ h}^{-1} \text{ kg cat}^{-1}$) for the materials selected, an initial set of experiments has been performed in the bench-scale fixed bed reactor at atmospheric pressure. The main operational variables as reforming temperature, S/C and Z have been set as fixed conditions in this batch of experiments. The operation conditions have been extracted from the modelling and simulation results presented by Fernández et al. [26,47] that developed a mathematical model capable of determining the operational window for a large scale H_2 production facility via Ca/Cu reforming process. The fixed bed reactor has been design as an isothermal reactor. In this way, both gas and bed are supposed to be at the same temperature at the bed inlet (923 K), and the control system of the rig works to maintain the temperature during the test. The S/C molar ratio in the feeding gas stream has been set as 3.2, which according to thermodynamic predictions allows at 923 K and atmospheric pressure a 95% vol H_2 (dry basis) gas product. The S/C molar ratio has an important impact on the SER performance, especially for values below 3. At these conditions, the increase in steam in the feed highly improves the H_2 yield and methane conversion. However, S/C molar ratios higher than 4, barely enhance the H_2 purity in the product gas, especially at moderate pressures [7,49,12,52,67]. Finally, Z has been fixed as 5. This ratio will determine, for a given sorbent and a given reactor volume, the duration of the H_2 production stage (pre-break trough period) at a certain CH_4 space velocity. According to the modelling work performed by Fernández et al. [26], and considering a conventional Ni (9% wt)/ Al_2O_3 reforming catalyst, a ratio $Z = 3$ would be sufficient to yield H_2 purities of about 92% vol. The effect of this operational variable was experimentally analysed by García-Lario et al. [49] for mixtures of CaO - $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ and a synthesized Ni/ $NiAl_2O_4$ reforming catalyst in a range from 3.1 to 11.7. The experimental results showed that the system of solids was capable to produce a gas stream close to SER equilibrium for $Z = 7$ and a CH_4 space velocity up to $2.3 \text{ kg } CH_4 \text{ h}^{-1} \text{ kg cat}^{-1}$ (this is $6.62 \text{ kg } CH_4 \text{ h}^{-1} \text{ kg Ni}^{-1}$ when referred to the Ni content in the material). A total Ni in bed close to 3% wt was sufficient for a good gas-sorbent-catalyst contact in the reactor and for a good performance of the combination of materials. The CH_4 flow that can be reformed in the reactor will depend on both catalyst activity and sorbent carbonation kinetics [12,26,47,49]. In this way the variables $\text{kg } CH_4 \text{ h}^{-1} \text{ kg cat}^{-1}$ together with the sorbent carbonation rate that can be expressed as $\text{kmol } CO_2 \text{ h}^{-1} \text{ kg sor-}$

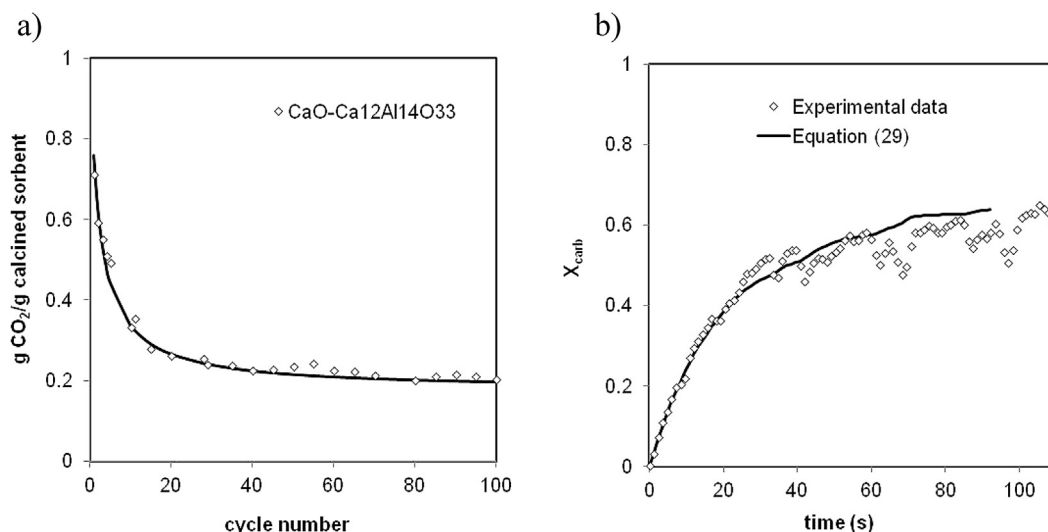


Fig. 6. a) Evolution of sorbent CO_2 carrying capacity with the number of reaction cycles. Carbonation: 15 min at 923 K, 15% vol CO_2 /15% vol H_2O in air. Calcination: 1173 K in a 70% vol CO_2 in air. b) Evolution of CaO molar conversion with time (2nd cycle), at 923 K and 10% vol CO_2 in air. The figure includes the predictions by Eq. (29) in Table 4.

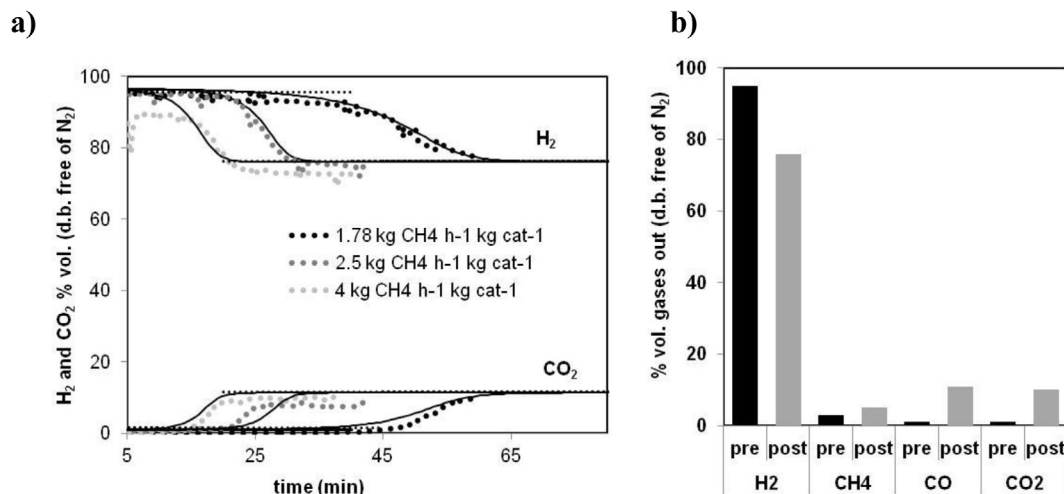


Fig. 7. a) Effect of CH₄ space velocity expressed as kg CH₄ h⁻¹ kg cat⁻¹ on gas product composition with time. Evolution of H₂ and CO₂ % vol (d.b. free of N₂) are plotted. Experimental conditions: S/C 3.2, Z = 5 and 923 K. Space velocities from 1.78 kg CH₄ h⁻¹ kg cat⁻¹ to 4 kg CH₄ h⁻¹ kg cat⁻¹ were evaluated. The figure includes model predictions in solid lines. b) % vol of the meaningful species for the reaction during the pre-break, and post-break through periods for the experiment performed at 2.5 kg CH₄ h⁻¹ kg cat⁻¹.

bent⁻¹, will be the parameters that will serve to determine the operational window of a combination of materials. Referring the CH₄ space velocity to the Ni content of the catalyst, will allow comparing the performance of materials with different active phase content. Considering the Ni load of the HiFUEL[®] R110 catalyst tested in this work, a Z of 5 was selected (3.1% wt Ni in bed), introducing in the reactor a total weight of solids of 26.4 g with a par-

ticle size cut of 600–1000 μm. Under the described conditions, the effect of CH₄ space velocity on gas product composition has been assessed testing CH₄ MHSV between 1.78 and 4 kg CH₄ h⁻¹ kg cat⁻¹ respectively. The MHSVs tested, correspond to linear gas velocities (at the reaction conditions of 923 K, S/C 3.2, and 5% vol N₂ as standard) ranging from 0.21 to 0.53 m s⁻¹ respectively. The experiments have been performed consecutively, in this way the

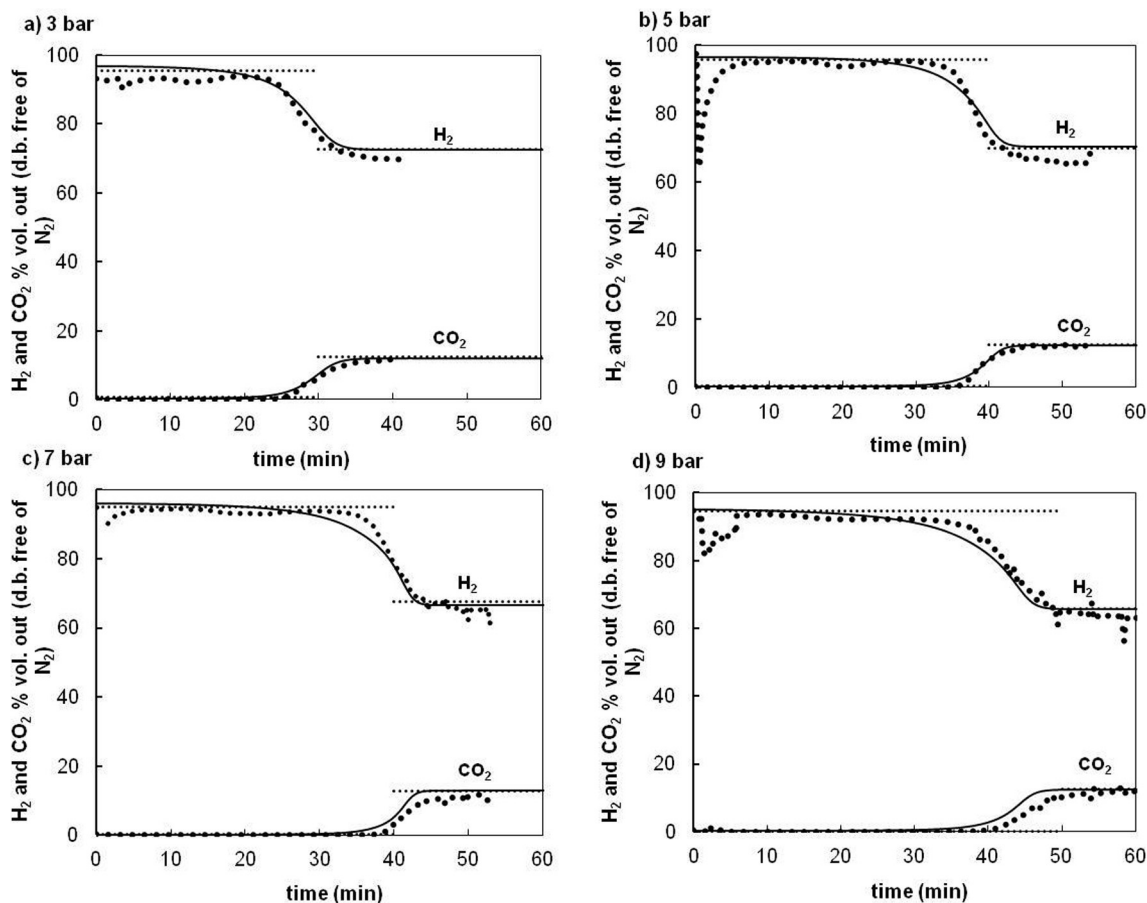


Fig. 8. Effect of total pressure of operation on the evolution of product gas composition with time, H₂ and CO₂ % vol (d.b. free of N₂) plotted. Experimental conditions: S/C 3.2, Z = 5 and 923 K Space velocity 2.5 kg CH₄ h⁻¹ kg cat⁻¹; a) 3 bars total pressure; b) 5 bars total pressure; c) 7 bars total pressure; d) 9 bars total pressure.

materials experienced four consecutive reforming/carbonation and calcination cycles. Fig. 7 a) shows examples of the experimental results obtained and compiles the effect of CH₄ space velocity on product gas composition (H₂ and CO₂ evolution with time on dry basis and free of N₂ are represented). The Figure also incorporates the thermodynamic equilibrium predictions according to the software HSC Chemistry (dashed lines), and the reactor model predictions (black solid lines). The Fig. 7a) shows, for every experiment represented, the three typical reaction periods in a SER reforming process: the pre-breakthrough period, where the sorbent is reacting with CO₂ and the global reaction shifts the equilibrium towards H₂ production (SER equilibrium), the transition period where the sorbent in the bed is approaching its total conversion and the H₂ content in the product gas gradually decreases (while CO₂ concentration increases), and finally the third stage where the sorbent is no longer active and typical Steam Methane Reforming gas composition is achieved [7]. The results from Fig. 7a) indicate that up to 2.5 kg CH₄ h⁻¹ kg cat⁻¹ the system is able to reach the theoretical equilibrium composition at both the pre-breakthrough period and the post-breakthrough. At the highest space velocity tested (4 kg h⁻¹ kg cat⁻¹), it has been experimentally observed that although there is a clear breakthrough curve for the CO₂, the system is not able to reach the SER equilibrium during the pre-breakthrough period of the bed. The % vol H₂ is clearly below the equilibrium predictions, and this might indicate that the sorbent carbonation rate is not sufficient to sustain the SER reaction. Once the sorbent is saturated, the product gas composition is slightly below the SMR composition, this might indicate that the CH₄ space velocity tested is close to the operational limits of the catalyst (those are 1123–1173 K reforming temperature for near equilibrium operation and MSHV < 3.9 kg CH₄ h⁻¹ kg cat⁻¹). The maximum sorbent carbonation rate in bed determined from the experiments was $4.42 \cdot 10^{-2}$ kmol h⁻¹ kg sorb⁻¹ and corresponds to the experiment performed at 4 kg CH₄ h⁻¹ kg cat⁻¹ and a gas linear velocity of 0.53 m s⁻¹. It falls in the range of expected carbonation rate for materials with the average CO₂ carrying capacity and carbonation kinetics reported in Fig. 6 [26,47]. As described in the experimental section, the calcination in this series of tests was performed in N₂ and H₂ to prevent the oxidation of the catalyst. The mass balance to the C in the system allowed determining the sorbent CO₂-carrying capacity that was 0.75 g CO₂/g calcined material in the first cycle, and 0.58 g CO₂/g calcined material in the fourth cycle. The pre-breakthrough period length diminished along cycling due to the decrease in CO₂ carrying capacity of the sorbent that can be observed in Fig. 6a), and also to the increase on CH₄ space velocity. The H₂ purity and CO₂ capture efficiency was 93% vol and 92% respectively during the pre-break period for MHSV up to 2.5 kg CH₄ h⁻¹ kg cat⁻¹. These ratios were decreased down to 88% vol H₂ concentration, and CO₂ capture efficiency of 80% for the experiment at 4 kg CH₄ h⁻¹ kg cat⁻¹. As it can be seen in Fig. 7a) that includes the modelling results, the reactor model is able to describe the main features of the experimental curves as they are: the pre-breakthrough length, the slope of the breakthrough curve and the product gas composition. This indicates that the assumptions and the kinetic expressions incorporated in the model were suitable to describe the evolution of SER reaction in the fixed bed reactor. Still, it is necessary to highlight that the effectiveness factor (η) was reduced to 0.1 to obtain an accurate fit for the lowest MHSV tested. The reason for this was an operational limitation in the experimental rig, as the condenser located after the reactor in the system, added additional dispersion to the gas analysis system. In the case for the other two MHSV tested no additional dispersion was observed and the model predicted accurately the breakthrough curve through the effectiveness factor ($\eta = 0.3$ for all the reactions involved as shown in Table 4). Finally the discrepancies between experimental and predicted values dur-

ing the pre-breakthrough period for the highest space velocity tested indicate that this operational condition is over the limit for the Z tested. Fig. 7b) shows the average product gas composition (% vol) during the pre and post-breakthrough periods respectively for the experiment performed at 2.5 kg CH₄ h⁻¹ kg cat⁻¹.

b) Effect of total operating pressure

The CH₄ MSHV space velocity of 2.5 kg CH₄ h⁻¹ kg cat⁻¹ (or 13.5 kg CH₄ h⁻¹ kg Ni⁻¹ using an average Ni content of 18% wt) was selected to perform the experiments under pressure. This CH₄ MSHV was considered to be close to the operational limit for the combination of materials, as this was the highest space velocity that allowed the bed mixture to reach the gas composition given by the thermodynamic at atmospheric pressure. Then, for this space velocity and maintaining the S/C ratio, Z ratio and reforming temperature as for the tests at atmospheric pressure, a series of tests has been performed varying the total pressure of the system between 1 and 9 bar. As for the previous tests, the starting materials were fresh, and the calcination was performed in the presence of H₂ to avoid catalyst oxidation. Fig. 8 shows the evolution of product gas composition, referred to H₂ and CO₂, with time (d.b. and free of N₂) at different pressures (3 to 9 bar), those correspond to gas linear velocities of 0.1 m/s, 0.06 m/s, 0.042 m/s and 0.033 m/s respectively. According to the thermodynamic predictions, the SER reaction is favoured at low pressures [7] as the progression of the reaction results in an increment on the number of moles in the gas phase (Reaction 1). Modelling and simulation results confirm this trend of increasing H₂ purity and CH₄ conversion at lower pressure for a given temperature and S/C ratio [47], although this effect is more prominent under SMR conditions. The experimental results plotted in Fig. 8 show, that the total pressure in the reactor (in the range of pressures evaluated) has a low impact on the gas product composition during SER pre-breakthrough period once the reforming temperature, the S/C ratio and CH₄ MSHV are fixed. It can be also seen that the bed of solids is able to fulfil the equilibrium composition during the pre-breakthrough period. This might indicate that the sorbent carbonation reaction that is reported to be negatively affected by the total operation pressure [33] was still fast enough for the SER reaction to proceed. It is however necessary to highlight that the linear gas velocity in these experiments was in every case lower than the gas linear velocity tested during operation at atmospheric pressure. The mass balance to the C in the experiments showed that the CO₂ carrying capacity of the sorbent was 0.73 g CO₂/g calcined material in the first cycle and was progressively decreasing down to 0.65 g CO₂/g calcined material in the fourth cycle. The pre-breakthrough period length was in agreement with these results, and the shorter duration of the SER reaction at 3 bar is related with the slightly higher CH₄ conversion, and lower CO and CO₂ in product gas stream (due to equilibrium) that led to the sorbent saturation in a shorter period of time. The H₂ concentration in the gas stream was over 93% vol up to 9 bars with CO₂ capture efficiencies of 95% during the pre-breakthrough period. The H₂ concentration during the post-breakthrough period decreased from 75% H₂ vol at 1 bar (this is 2 percentage points, p.p. below thermodynamic equilibrium) down to 63.1% vol at 9 bars. As can be seen in Fig. 8, the dynamic model used in this work (solid lines in the Figure) gives a good description of SER operation for the conditions tested. During the pre-breakthrough and post-breakthrough periods, the model predicts the gas composition according to SER and SMR equilibria, respectively. Moreover, the kinetics assumed for steam reforming, water gas shift and carbonation reactions, together with the efficiency factor (η) and the pressure factor (q) (see Table 4) incorporated to the model in order to tackle mass transfer resistances and

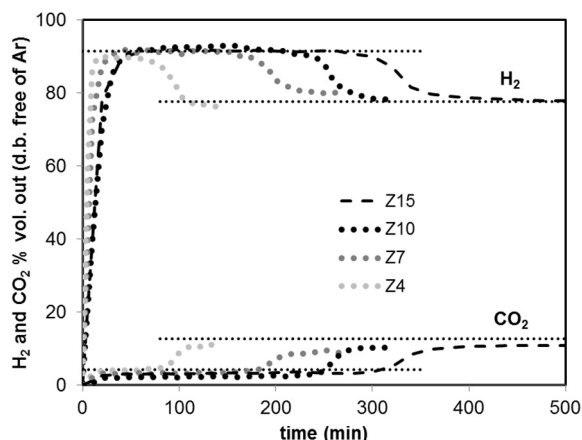


Fig. 9. Evolution of product gas composition with time and Z, H_2 and CO_2 % vol (d.b.) plotted. Experimental conditions: S/C 4, Z = 4–15 and 923 K, Space velocity $0.75 \text{ kg CH}_4 \text{ h}^{-1} \text{ kg cat}^{-1}$.

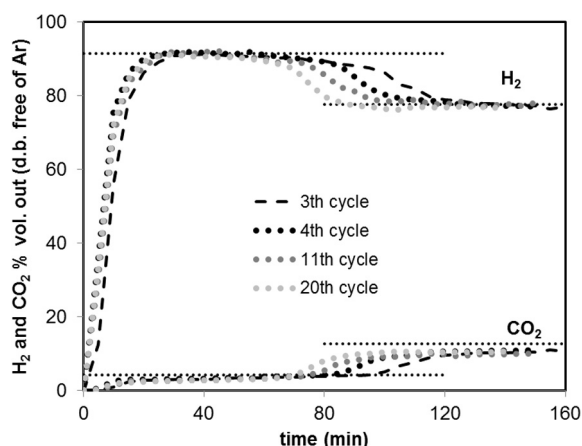


Fig. 10. Evolution of product gas composition for experiments that include HiFUEL® R110 catalyst cycled 200 times with time and cycle number, H_2 and CO_2 % vol (d.b. free of Ar) plotted. Experimental conditions: S/C 4, Z = 4 and 923 K, Space velocity $0.75 \text{ kg CH}_4 \text{ h}^{-1} \text{ kg cat}^{-1}$.

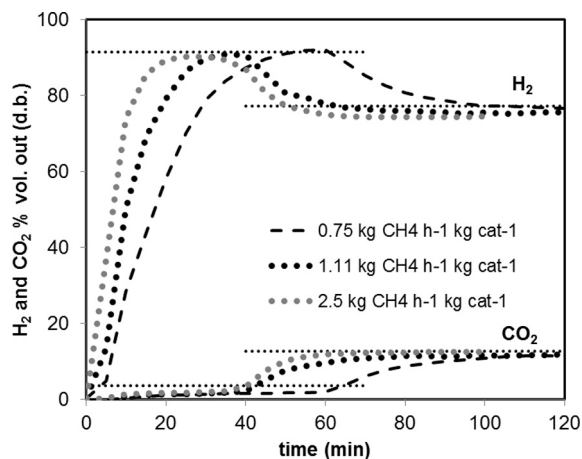


Fig. 11. Evolution of product gas composition obtained for HiFUEL® R110 cycled 200 times with time and space velocity, H_2 and CO_2 % vol (d.b.) plotted. Experimental conditions: S/C 4, Z = 4–7 and 923 K, Space velocity 0.75 – $2.5 \text{ kg CH}_4 \text{ h}^{-1} \text{ kg cat}^{-1}$.

the effect of pressure on the reactions allow an accurate description of the breakthrough curves.

At this point, the performance of the system composed of sorbent and catalyst has been evaluated and the limits on terms of CH_4 space velocity and the effect of total operating pressure on the fresh materials has been evaluated. As described on the introduction section one intrinsic characteristic of the Ca/Cu reforming process is the existence of process stages that alternate oxidation and reducing conditions. And it is of crucial importance to corroborate the experimental results obtained, with materials that have experienced a high number of oxidation/reduction cycles. To do so, a series of tests were performed in the second experimental set up described in the experimental section, the micro-fixed bed reactor that allowed testing the materials aged in the TGA apparatus and also bed mixtures with very low catalyst content through oxidation/reduction/reforming cycles.

c) Effect of the sorbent to catalyst weight ratio (ratio Z)

The effect that ratio Z, that refers to the catalyst present in bed (and therefore the Ni content), had on the SER stage was evaluated for a fixed set of experimental conditions. Those were: CH_4 space velocity of $0.75 \text{ kg CH}_4 \text{ h}^{-1} \text{ kg cat}^{-1}$, S/C molar ratio of 4 and 923 K as reforming temperature. The different proportions (those ranged from Z = 4 to 15) were obtained reducing the amount of fresh catalyst in the isothermal reactor length of 40 mm. The CH_4 inlet flow was adjusted on each experiment, in order to keep constant the MHSV. The results in Fig. 9 show that the sorbent to catalyst ratios studied were sufficient to yield a H_2 purity (d.b. free of Ar) in the product gas of about 92% vol, close to the maximum permitted by the SER equilibrium. The carbon balance for the experiments indicated that the material presented a CO_2 carrying capacity higher than $0.50 \text{ g CO}_2/\text{g sorbent}$ along the first two cycles compared to the $0.39 \text{ g CO}_2/\text{g sorbent}$ calculated for Z equal to 4 in the 7th cycle. The experimental results show that the mixture of fresh materials is able to operate successfully under SER conditions for Ni contents in bed as low as 1% wt Ni in bed. This corresponds to Z equal to 15, at a CH_4 space velocity of $0.75 \text{ kg CH}_4 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kg cat}^{-1}$ (or $5.3 \text{ kg CH}_4 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kg Ni}^{-1}$).

d) Effect of oxidation/reduction cycles in materials performance

To evaluate the effect of oxidation/reduction cycles on catalyst performance, the material aged in the TGA apparatus (200 oxidation/reduction cycles) was mixed with fresh sorbent to build a bed of approximately 20 mm in length with a sorbent to catalyst weight ratio of 4. Up to 20 cycles that consisted on reduction stage/SER stage/calcination-oxidation stage according to the conditions described in the experimental section, were performed to evaluate the stability of the mixture aged catalyst and sorbent at 923 K, S/C ratio of 4 and MHSV $0.75 \text{ kg CH}_4 \text{ h}^{-1} \text{ kg cat}^{-1}$. Fig. 10 shows the experimental results obtained for cycles 3, 4, 11 and 20, in terms of evolution of the product gas composition with time. In this figure the big dotted and dashed lines represent the experimental data and the small dotted horizontal lines indicate theoretical equilibrium composition at both the pre-breakthrough and the post-breakthrough periods. The experimental results show that, in both pre and post-breakthrough periods the composition obtained in every experiment closely reproduced the values calculated for thermodynamic equilibrium. As it is expected, the breakthrough period, that starts when the sorbent approaches saturation, is shortened with the increasing number of cycles due to the reduction in CO_2 sorption capacity reported in Fig. 6a). The calculated CO_2 -carrying capacity decreases in these experiments from $0.62 \text{ grs. CO}_2/\text{gr. calcined material}$ in the third cycle to 0.53 in the fourth

cycle and 0.4 in the twentieth cycle. The H_2 purity was 92% vol and methane conversion was higher than 95% vol producing only traces of this gas in the product.

e) Effect of CH_4 MHSV on aged materials performance

Finally, a series of test was performed to corroborate the operational window that had been previously determined for the fresh materials. Fig. 11 includes the results of experiments carried out at increasing MHSV. The experiments at $0.75 \text{ kg } CH_4 \text{ h}^{-1} \text{ kg cat}^{-1}$ and $1.11 \text{ kg } CH_4 \text{ h}^{-1} \text{ kg cat}^{-1}$ were performed with the same bed used for the stability tests, but increasing the CH_4 flow. The experimental results show that the system of solids, the catalyst cycled 200 times and the CaO - $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ sorbent, was able to produce a gas stream close to the thermodynamic predictions for $Z = 4$, temperature 923 K and S/C 4. To allow further increasing the CH_4 space velocity, some fresh sorbent (300 mg) was mixed with the used bed to increase the average CO_2 carrying capacity of the mixture up to $0.5 \text{ g } CO_2/\text{g}$ calcined sorbent. The Z parameter of the bed was varied in this way from 4 to 7 (and consequently, the Ni content in bed was decreased from 3.5% wt Ni to 2.1% wt Ni). The experimental results at $2.5 \text{ kg } CH_4 \text{ h}^{-1} \text{ kg cat}^{-1}$ ($13.5 \text{ kg } CH_4 \text{ h}^{-1} \text{ kg Ni}^{-1}$) are incorporated to Fig. 11. According to the results obtained at these conditions the gas product composition reaches thermodynamic values of equilibrium. This result agrees with the results obtained in the bench-scale fixed reactor with fresh materials. In this way, the mixture sorbent/catalyst is able to reach equilibrium at space velocity of $2.5 \text{ kg } CH_4 \text{ h}^{-1} \text{ kg cat}^{-1}$ for up to 9 bar total pressure, with aged materials, and Ni loads in bed as low as 2.1% wt Ni.

5. Conclusions

The joint performance of a commercial Ni-based catalyst (HiFUEL® R110) and a CaO -based sorbent on to $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ has been assessed in an operational window suitable for the SER stage in the Ca/Cu H_2 production process. The effect of CH_4 space velocity on gas product composition was evaluated and the operational limits for the system were experimentally found at atmospheric pressure and for the fresh materials. The criteria to select the operational limits of a combined pair of sorbent-catalyst was determined by the CH_4 space velocity in terms of $\text{kg } CH_4 \text{ h}^{-1} \text{ kg cat}^{-1}$ (or $\text{kg } CH_4 \text{ h}^{-1} \text{ kg Ni}^{-1}$ when referred to the Ni content of the catalyst), and the sorbent carbonation rate in terms of $\text{kmol } CO_2 \text{ h}^{-1} \text{ kg sorbent}^{-1}$ that the system is able to process achieving the SER thermodynamic equilibrium. Expressing the CH_4 space velocity referred to the Ni content of the catalyst allowed comparing the performance of catalyst with different Ni load. In this way the HiFUEL® R110 catalyst was able to successfully treat up to $13.5 \text{ kg } CH_4 \text{ h}^{-1} \text{ kg Ni}^{-1}$ at 923 K, and S/C of 3 and up to 9 bar total pressure, being this figure suitable for the scaling up of the SER process. The sorbent material was able to operate up to a gas linear velocity of 0.53 m/s, and presented a maximum reaction rate of $4.42 \cdot 10^{-2} \text{ kmol h}^{-1} \text{ kg sorbent}^{-1}$. The operational limits detected for the fresh materials have been confirmed when the catalyst is aged, in this way, the catalyst cycled 200 times under oxidizing/reducing conditions was able to process $13.5 \text{ kg } CH_4 \text{ h}^{-1} \text{ kg Ni}^{-1}$ within a bed containing a total Ni content as low as 2.1% wt. The dynamic reactor model developed gives a good description of the transient performance of the SER reaction in a fixed-bed reactor. The duration of both pre-breakthrough and breakthrough periods and the product gas composition were accurately predicted.

Acknowledgments

This work acknowledges the support by European Union Seventh Frame Programme FP7 under grant agreement n°

608512 (ASCENT Project). Laura Díez acknowledges the FPI fellowship (ENE 2012-37936-CO2-01, BES-2013-064616 financed by MICINN). The authors want also to thank the support from the Regional Aragon Government (DGA) under the research groups support program.

References

- [1] Hydrogen and Fuel Cells, in: I. Publications (Ed.) Technology Roadmap, IEA, Paris, France, 2015.
- [2] O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlömer, C. von Stechow, T. Zwickel, J.C. Minx, Climate Change 2014, Mitigation of Climate Change, in: Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2014.
- [3] M.E. Boot-Handford, J.C. Abanades, E.J. Anthony, M.J. Blunt, S. Brandani, N. Mac Dowell, J.R. Fernandez, M.C. Ferrari, R. Gross, J.P. Hallett, R.S. Haszeldine, P. Heptonstall, A. Lyngfelt, Z. Makuch, E. Mangano, R.T.J. Porter, M. Pourkashanian, G.T. Rochelle, N. Shah, J.G. Yao, P.S. Fennell, Carbon capture and storage update, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 130–189.
- [4] J.R. Rostrop-Nielsen, J. Sehested, J.K. Norskov, Hydrogen and synthesis gas by steam and CO_2 reforming, *Adv. Catal.* 47 (2002) 65–139.
- [5] J.C. Meerman, E.S. Hamborg, T. van Keulen, A. Ramírez, W.C. Turkenburg, A.P.C. Faaij, Techno-economic assessment of CO_2 capture at steam methane reforming facilities using commercially available technology, *Int. J. Greenhouse Gas Control* 9 (2012) 160–171.
- [6] I. Martínez, M.C. Romano, P. Chiesa, G. Grasa, R. Murillo, Hydrogen production through sorption enhanced steam reforming of natural gas: thermodynamic plant assessment, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 15180–15199.
- [7] D.P. Harrison, Sorption-enhanced hydrogen production: a review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 6486–6501.
- [8] D.K. Lee, I.H. Baek, W.L. Yoon, Modeling and simulation for the methane steam reforming enhanced by in situ CO_2 removal utilizing the CaO carbonation for H_2 production, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 931–942.
- [9] Z.S. Li, N.S. Cai, J.B. Yang, Continuous production of hydrogen from sorption-enhanced steam methane reforming in two parallel fixed-bed reactors operated in a cyclic manner, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 8788–8793.
- [10] A. Lopez Ortiz, D.P. Harrison, Hydrogen production using sorption-enhanced reaction, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 5102–5109.
- [11] E.H. Baker, The calcium oxide-calcium dioxide system in the pressure range 1–300 atmospheres, *J. Chem. Soc.* (1962) 464–470.
- [12] A.L. García-Lario, M. Aznar, I. Martínez, G. Grasa, R. Murillo, Experimental study of the application of a $NiO/NiAl_2O_4$ catalyst and a CaO -based synthetic sorbent on the Sorption Enhanced Reforming process, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 219–232.
- [13] T. Weimer, R. Berger, C. Hawthorne, J.C. Abanades, Lime enhanced gasification of solid fuels: examination of a process for simultaneous hydrogen production and CO_2 capture, *Fuel* 87 (2008) 1678–1686.
- [14] Z. Chen, J.R. Grace, C.J. Lim, CO_2 capture and hydrogen production in an integrated fluidized bed reformer regenerator system, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 4716–4721.
- [15] J. Meyer, J. Mastin, C.S. Pinilla, Sustainable hydrogen production from biogas using sorption-enhanced reforming, *Energy Procedia* 63 (2014) 6800–6814.
- [16] J.C. Abanades, E.J. Anthony, J. Wang, J.E. Oakey, Fluidized bed combustion systems integrating CO_2 capture with CaO , *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 2861–2866.
- [17] G.S. Grasa, J.C. Abanades, Narrow fluidised beds arranged to exchange heat between a combustion chamber and a sorbent regenerator, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 619–626.
- [18] M. Junk, M. Reitz, J. Strohle, B. Eppe, Thermodynamic evaluation and cold flow model testing of an indirectly heated carbonate looping process, *Chem. Eng. Technol.* 36 (2013) 1479–1487.
- [19] N. Rodríguez, M. Alonso, G. Grasa, J.C. Abanades, Process for capturing CO_2 arising from the calcination of the $CaCO_3$ used in cement manufacture, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 6980–6984.
- [20] I. Martínez, R. Murillo, G. Grasa, N. Rodríguez, J.C. Abanades, Conceptual design of a three fluidised beds combustion system capturing CO_2 with CaO , *Int. J. Greenhouse Gas Control* 5 (2011) 498–504.
- [21] J. Wolf, J. Yan, Parametric study of chemical looping combustion for tri-generation of hydrogen, heat, and electrical power with CO_2 capture, *Int. J. Energy Res.* 29 (2005) 739–753.
- [22] J.C. Abanades, R. Murillo, J.R. Fernández, G. Grasa, I. Martínez, New CO_2 capture process for hydrogen production combining Ca and Cu chemical loops, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 6901–6904.
- [23] J.C. Abanades, R. Murillo, Method for Recovering CO_2 by Means of CaO and the Exothermic Reduction of a Solid, 2009 (PCT/ES2010/070585).
- [24] J.R. Fernández, J.C. Abanades, R. Murillo, G. Grasa, Conceptual design of a hydrogen production process from natural gas with CO_2 capture using a Ca - Cu chemical loop, *Int. J. Greenhouse Gas Control* 6 (2012) 126–141.

- [25] A. Antzara, E. Heracleous, D.B. Bukur, A.A. Lemonidou, Thermodynamic analysis of hydrogen production via chemical looping steam methane reforming coupled with in situ CO₂ capture, *Int. J. Greenhouse Gas Control* 32 (2015) 115–128.
- [26] J. Fernandez, J. Abanades, G. Grasa, Modeling of sorption enhanced steam methane reforming-Part II: Simulation within a novel Ca/Cu chemical loop process for hydrogen production, *Chem. Eng. Sci.* 84 (2012) 12–20.
- [27] J.R. Fernández, J.C. Abanades, R. Murillo, Modelling of Cu oxidation in adiabatic fixed-bed reactor with N₂ recycling in a Ca/Cu chemical loop, *Chem. Eng. J.* 232 (2013) 442–452.
- [28] J.M. Alarcón, J.R. Fernández, CaCO₃ calcination by the simultaneous reduction of CuO in a Ca/Cu chemical looping process, *Chem. Eng. Sci.* 137 (2015) 254–267.
- [29] C. Qin, B. Feng, J. Yin, J. Ran, L. Zhang, V. Manovic, Matching of kinetics of CaCO₃ decomposition and CuO reduction with CH₄ in Ca–Cu chemical looping, *Chem. Eng. Sci.* 262 (2015) 665–675.
- [30] F.N. Ridha, D. Lu, A. Macchi, R.W. Hughes, Combined calcium looping and chemical looping combustion cycles with CaO–CuO pellets in a fixed bed reactor, *Fuel* 153 (2015) 202–209.
- [31] I. Martínez, M.C. Romano, J.R. Fernández, P. Chiesa, R. Murillo, J.C. Abanades, Process design of a hydrogen production plant from natural gas with CO₂ capture based on a novel Ca/Cu chemical loop, *Appl. Energy* 114 (2014) 192–208.
- [32] I. Martínez, R. Murillo, G. Grasa, J.R. Fernández, J.C. Abanades, Design of a hydrogen production process for power generation based on a Ca–Cu chemical loop, *Energy Procedia* 37 (2013) 626–634.
- [33] M. Martini, A. van den Berg, F. Gallucci, M. van Sint, Annaland, Investigation of the process operability windows for Ca–Cu looping for hydrogen production with CO₂ capture, *Chem. Eng. J.* 303 (2016) 73–88.
- [34] <http://www.ascentproject.eu/>, in.
- [35] J.R. Fernández, J.M. Alarcón, J.C. Abanades, Investigation of a fixed-bed reactor for the calcination of CaCO₃ by the simultaneous reduction of CuO with a fuel gas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 5128–5132.
- [36] I. Martínez, R. Murillo, G. Grasa, J.R. Fernández, J.C. Abanades, Integrated combined cycle from natural gas with CO₂ capture using a Ca–Cu chemical loop, *AIChE J.* 59 (2013) 2780–2794.
- [37] M. Martini, F. Gallucci, I. Martínez, M.C. Romano, P. Chiesa, M. van Sint Annaland, Process integration of packed-bed Ca–Cu process for high efficiency and near-zero emission hydrogen generation, in: 6th High Temperature Solid Looping Cycles Network Meeting, Milan, Italy, 2015.
- [38] A.M. Kierzkowska, R. Pacciani, C.R. Müller, CaO-based CO₂ sorbents: from fundamentals to the development of new, highly effective materials, *ChemSusChem* 6 (2013) 1130–1148.
- [39] M. Erans, V. Manovic, E.J. Anthony, Calcium looping sorbents for CO₂ capture, *Appl. Energy* 180 (2016) 722–742.
- [40] V. Manovic, E.J. Anthony, The long-term behavior of CaO-based pellets supported by calcium aluminate cements in long series of CO₂ capture cycles, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 8906–8912.
- [41] C. Luo, Y. Zheng, C. Zheng, J. Yin, C. Qin, B. Feng, Manufacture of calcium-based sorbents for high temperature cyclic CO₂ capture via a sol-gel process, *Int. J. Greenhouse Gas Control* 12 (2013) 193–199.
- [42] J. Adánez, A. Abad, F. García-Labiano, P. Gayán, L.F. de Diego, Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies, *Prog. Energy Combust.* 38 (2012) 215–282.
- [43] V. Manovic, E.J. Anthony, Integration of calcium and chemical looping combustion using composite CaO/CuO-based materials, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 10750–10756.
- [44] A.M. Kierzkowska, C.R. Müller, Development of calcium-based, copper-functionalised CO₂ sorbents to integrate chemical looping combustion into calcium looping, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6061–6065.
- [45] C.S. Martavaltzi, A.A. Lemonidou, Hydrogen production via sorption enhanced reforming of methane: development of a novel hybrid material–reforming catalyst and CO₂ sorbent, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 4134–4140.
- [46] A.L. García-Lario, G. Grasa, R. Murillo, Performance of a combined CaO-based sorbent and catalyst on H₂ production, via sorption enhanced methane steam reforming, *Chem. Eng. J.* 264 (2015) 697–705.
- [47] J.R. Fernandez, J.C. Abanades, G. Grasa, Modeling of sorption enhanced steam methane reforming in an adiabatic fixed bed reactor, *Chem. Eng. Sci.* 84 (2012) 1–11.
- [48] L. Gradisher, B. Dutcher, M. Fan, Catalytic hydrogen production from fossil fuels via the water gas shift reaction, *Appl. Energy* 139 (2015) 335–349.
- [49] A.L. García-Lario, M. Aznar, G. Grasa, R. Murillo, Evaluation of process variables on the performance of Sorption Enhanced Methane Reforming, *J. Power Sources* 285 (2015) 90–99.
- [50] J.P. Van Hook, Methane-steam reforming, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 21 (1980) 1–51.
- [51] S.S.E.H. Elnashaie, A.S. Al-Ubaid, M.A. Soliman, A.M. Adris, On the kinetics and reactor modelling for the steam reforming of methane—a review, *J. Eng. Sci.* 14 (1988) 247–273.
- [52] M. Halabi, M. de Croon, J. van der Schaaf, P. Cobden, J. Schouten, Reactor modeling of sorption-enhanced autothermal reforming of methane. Part II: Effect of operational parameters, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 883–888.
- [53] E. Ochoa-Fernandez, G. Haugen, T. Zhao, M. Ronning, I. Aartun, B. Borresen, Process design simulation of H₂ production by sorption enhanced steam methane reforming: evaluation of potential CO₂ acceptors, *Green Chem.* 9 (2007) 654–662.
- [54] J. Xu, G.F. Froment, Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics, *AIChE J.* 35 (1989) 88–96.
- [55] M.V. Twigg, *Catalyst Handbook*, Wolfe Publishing Ltd., United Kingdom, 1989.
- [56] N. Rodríguez, M. Alonso, J.C. Abanades, Experimental investigation of a circulating fluidized-bed reactor to capture CO₂ with CaO, *AIChE J.* 57 (2011) 1356–1366.
- [57] S.K. Bhatia, D.D. Perlmutter, Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂–lime reaction, *AIChE J.* 29 (1983) 79–86.
- [58] J.S. Dennis, A.N. Hayhurst, The effect of CO₂ on the kinetics and extent of calcinations of limestone and dolomite particles in fluidized beds, *Chem. Eng. Sci.* 42 (1987) 2361–2372.
- [59] Z. Li, N. Cai, Modeling of multiple cycles for sorption-enhanced steam methane reforming and sorbent regeneration in fixed bed reactor, *Energy Fuels* 21 (2007) 2909–2918.
- [60] C.S. Martavaltzi, E.P. Pampaka, E.S. Korkakaki, A.A. Lemonidou, Hydrogen production via steam reforming of methane with simultaneous CO₂ capture over CaO–Ca₁₂Al₁₄O₃₃, *Energy Fuels* 24 (2010) 2589–2595.
- [61] K.S. Choong, Z. Zhong, Z.W.L. Huang, A.B.T. Peng Ang, J. Lin, L. Hong, L. Chen, Effect of calcium addition on catalytic ethanol steam reforming of Ni/Al₂O₃: I. Catalytic stability, electronic properties and coking mechanism, *Appl. Catal. A* 407 (2011) 145–154.
- [62] A. Cabello, P. Gayán, F. García-Labiano, L.F. de Diego, A. Abad, M.T. Izquierdo, J. Adánez, Relevance of the catalytic activity on the performance of a NiO/CaAl₂O₄ oxygen carrier in a CLC process, *Appl. Catal. B: Environ.* 147 (2015) 980–987.
- [63] J.A. Medrano, H.P. Hamers, G. Williams, M. van Sint Annaland, F. Gallucci, NiO/CaAl₂O₄ as active oxygen carrier for low temperature chemical looping applications, *Appl. Energy* 158 (2015) 86–96.
- [64] G. Grasa, R. Murillo, M. Alonso, J.C. Abanades, Application of the random pore model to the carbonation cyclic reaction, *AIChE J.* 55 (2009) 1246–1255.
- [65] G.S. Grasa, J.C. Abanades, CO₂ Capture Capacity of CaO in long series of carbonation/calcination cycles, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 8846–8851.
- [66] J. Solsvik, H.A. Jakobsen, A numerical study of a two property catalyst/sorbent pellet design for the sorption-enhanced steam-methane reforming process: Modeling complexity and parameter sensitivity study, *Chem. Eng. J.* 178 (2011) 407–422.
- [67] M. Xie, Z. Zhou, Y. Qi, Z. Cheng, W. Yuan, Sorption-enhanced steam methane reforming by in situ CO₂ capture on a CaO–Ca₉Al₆O₁₈ sorbent, *Chem. Eng. J.* 207–208 (2012) 142–150.
- [68] C. Li, B.A. Finlayson, Heat transfer in packed beds – A reevaluation, *Chem. Eng. Sci.* 32 (1977) 1055–1066.
- [69] M.F. Edwards, J.F. Richardson, Gas dispersion in packed beds, *Chem. Eng. Sci.* 23 (1968) 109–123.
- [70] D. Vortmeyer, R. Berninger, Comments on the paper, theoretical prediction of effective heat transfer parameters in packed beds by Anthony Dixon and D. L. Cresswell [AIChE J., 25, 663 (1979)], *AIChE J.* 28 (1982) 508–510.
- [71] R. Krupiczka, Analysis of thermal conductivity in granular materials, *Int. Chem. Eng.* 7 (1967) 122–144.
- [72] D.J. Gunn, M.M.A. Misbah, Bayesian estimation of heat transport parameters in fixed beds, *Int. J. Heat Mass Transf.* 36 (1993) 2209–2221.
- [73] D.J. Gunn, Axial and radial dispersion in fixed beds, *Chem. Eng. Sci.* 42 (1987) 363–373.

PUBLICACIÓN IV

Investigation of the reduction kinetics of high loaded CuO-based materials suitable for the Ca/Cu looping process

Díez-Martín, L.; Martínez, I., Grasa, G.; Murillo, R.

Instituto de Carboquímica, ICB-CSIC, M Luesma Castan 4, 50018 Zaragoza, Spain

Highlights

- The reduction reaction kinetics of highly loaded CuO-based materials using H₂, CO and CH₄ have been determined in a TGA both in powder and pellet form
- A shrinking core model (SCM) with kinetic control has been successfully applied to describe the evolution of the reduction conversion of particles and pellets
- The possibility of using different reducing gases in the reduction/calcination stage has been analyzed using the kinetic parameters previously obtained
- The energy released by one pellet during reduction and the energy demand required for calcination evolve very close with time indicating that the reaction fronts can proceed together

Abstract

In this work, the reduction reactions of highly loaded CuO-based materials with H₂, CO and CH₄, have been investigated. The oxygen transport capacity of the materials was barely affected (i.e. losses around 5%) along 100 reduction/oxidation cycles at 1123 K tested in TGA. The experimental results suggested that a shrinking core model (SCM) with chemical reaction control is able to predict the reduction conversion of highly loaded CuO-based materials in powder and pellet form, and the kinetic parameters were accordingly determined to this model. The activation energy values obtained for the materials supported over Al₂O₃ and MgAl₂O₄ are in the range of 10 kJ mol⁻¹ for H₂, 25 kJ mol⁻¹ for CO and 60 kJ mol⁻¹ for CH₄, in agreement with results published in the literature, indicating that using Al₂O₃ or MgAl₂O₄ as support has not a significant effect on the reactivity. It has been found that internal diffusion plays a role for the highly loaded CuO-based in pellet form when supported over MgAl₂O₄ and when using CO and CH₄ as reducing agents. Mixtures of reducing gases have been also tested in the TGA for a pellet using Al₂O₃ as support and the experimental results have been

successfully fitted using the kinetic parameters previously determined. Finally, a simplified energy balance for the reactions involved in the reduction/calcination stage of the Ca/Cu process has been performed to determine operational conditions in which the reaction fronts for both reactions proceed together in the reactor. The results indicate that the materials tested present suitable reaction kinetics to sustain the reduction/calcination stage.

Keywords

Ca/Cu looping process, CuO-based materials, reduction kinetics, shrinking core model

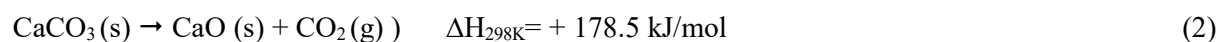
1. Introduction

Hydrogen consumption worldwide is mainly driven by the oil refining and chemical's production sectors, whereas its use as energy carrier to be converted into electricity, mechanical energy and/or heat is still beginning to emerge [1]. Despite the share of the hydrogen production from steam reformers barely represents a 3% in the global share of CO₂ emissions [2], the hydrogen demand will grow in the coming decades boosted by an increasingly ammonia production for the fertilizers' industry driven by the demographic growth of developing countries like China, as well as by the increase in the use of hydrogen for hydrotreating and hydrocracking processes in the refining industry. Moreover, the even more restricting policies regarding the decarbonisation of the power production sector will boost the demand of hydrogen to be used as fuel in boilers and process heaters [3, 4], as well as fuel in the transport sector [1]. On the other hand, it has been recognised the reduction of CO₂ emissions from large stationary sources as one of the solutions needed for contributing to achieve the near term goals for climate stabilization [5]. In this way, large scale hydrogen production combined with CO₂ capture and permanent storage is presented as one of the potential routes to decarbonize the energy and/or industrial sectors.

Steam methane reforming (SMR) constitutes the dominant technology for hydrogen production at commercial scale, being responsible for half of the hydrogen production worldwide. However, this technology has important drawbacks related to the stringent conditions of high pressure and high temperature needed in the fired tubular reformer of this process [6]. Therefore, different options for

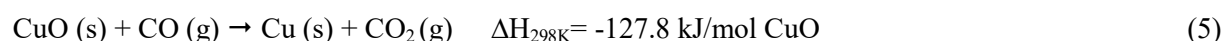
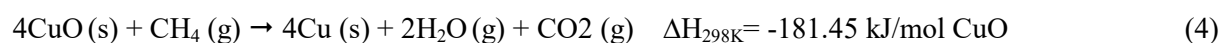
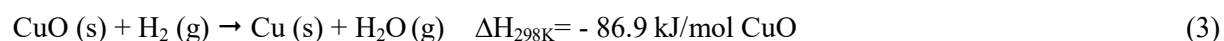
hydrogen production have been proposed in the literature with the aim of improving the efficiency of the process as well as of reducing the production costs with respect to this well-established technology. In the last years, different processes for H₂ production that combine reforming reaction with CO₂ separation in a single step have gained importance because of the higher yields of H₂ achieved by these systems [7-11].

In this context, the sorption enhanced reforming (SER) of methane has been widely studied as a process where hydrogen production through steam reforming and water gas shift (WGS) reactions occur in the presence of a CO₂ sorbent (usually CaO) that reacts in situ with the CO₂ as soon as it is formed (Eq 1) [12-15]. The combination of the chemical and separation reactions in a single reactor simplifies the process and improves the efficiency since the conversion towards hydrogen production is greatly improved. Hydrogen concentrations of around 95 vol.%(dry basis) can be reached in one step at temperatures of 923-1023K [12, 15], without the need of a subsequent WGS stage for improving CO conversion. Moreover, global reaction of this SER process is slightly exothermic and no additional energy would be required within the hydrogen production step. However, to be able to operate in continuous mode, the sorbent containing the CaCO₃ formed during the SER process needs to be regenerated by calcination (Equation 2), which requires from a large amount of energy due to the endothermicity of the reaction.



Among the different alternatives proposed in the literature for providing the energy needed during the calcination in this process, this work focuses on a novel scheme for the SER process based on coupling a Cu/CuO chemical loop for supplying the energy needed for CaCO₃ calcination [7, 16]. This process follows the basic scheme shown Fig. 1, which was originally proposed to be carried out in a series of fixed-bed reactors operating in parallel where temperature and pressure are accommodated to make each reactor pass through every stage of the process. In the first stage, an enriched stream of H₂ is produced through a SER process when feeding natural gas/methane and steam to the reactor in the

presence of a reforming catalyst, a CaO-based sorbent and a Cu-based solid. Preliminary studies about this process have indicated that the proper conditions for operating this process stage correspond to 873-1023 K, steam-to-methane molar ratios (S/C) between 2.5 and 5, and pressures between 10 and 35 bar [9, 17]. In the second step, the Cu-based material is oxidized with diluted air at a high pressure. The maximum temperature reached during this stage needs to be controlled through the oxygen content and the temperature of the feed to avoid the prompt decomposition of the CaCO₃ and the problems related to the agglomeration of the Cu [18]. The final and next stage of the process consists of the calcination of the CaCO₃ formed during the SER stage by means of the energy provided by the simultaneous reduction of the CuO present in the solid bed with a fuel gas containing CH₄, H₂ and/or CO.



This stage is operated at atmospheric pressure for keeping the calcination temperature under reasonable limits (i.e. 1123-1143K) for this process. A suitable CuO/CaCO₃ molar ratio in the solid bed is needed in order to ensure that total calcination of the CaCO₃ formed is achieved using the heat released during CuO reduction without any external energy supply [19]. Composition of the fuel gas used in this stage influences the proportion of Cu/Ca needed in the process, being the highest Cu/Ca ratio of 3.1 needed if pure CH₄ is used and the lowest value of 1.3 if pure CO is employed as reducing gas [9].

Significant progress has been made concerning material's development, reactor modeling and process design in the last years for this Ca/Cu process, as recently reviewed in [20]. The reduction/calcination stage that constitutes the core of this process has been successfully validated at industrially relevant conditions for this technology [21]. The inherent advantages of this concept make it suitable to be integrated as part of hydrogen and/or a power production process. Mass and energy balances of a standalone hydrogen production plant [22] and a natural gas combined cycle power plant [23] have been published in the literature, demonstrating its potential with respect to state of the art technologies.

Dynamic behavior of the different reaction stages shown in Fig. 1 has been also carefully studied [24, 25], considering that the initial conditions of each step corresponds to the final conditions of the previous one. Such dynamic models have been useful for designing optimized process schemes for the Ca/Cu process that aim at maximizing the CO₂ capture efficiency and/or minimizing the number of parallel reactors [24, 26].

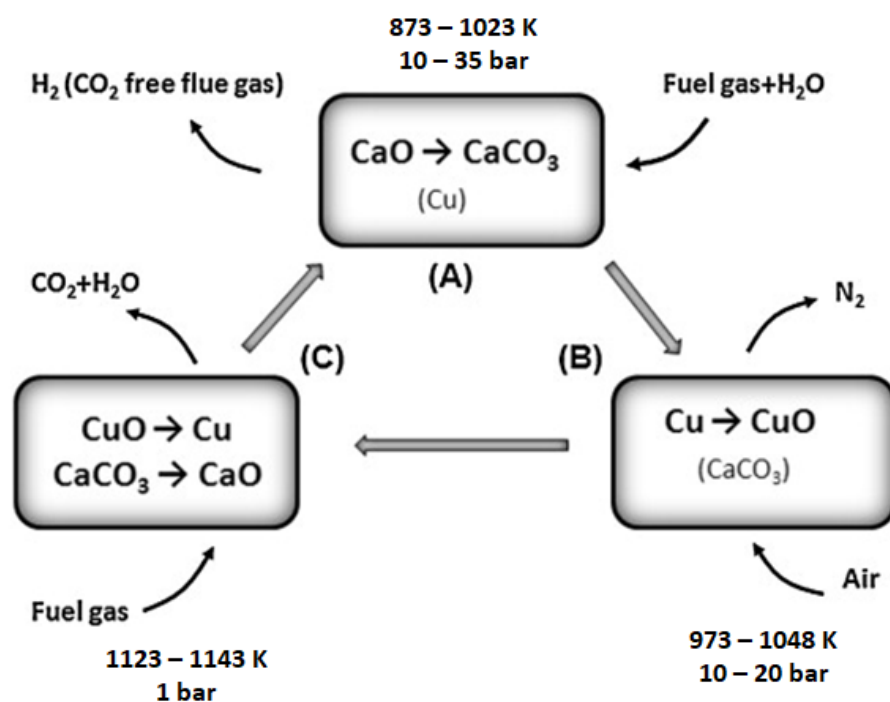


Figure 1. Conceptual scheme of the Ca/Cu looping process.

The Ca/Cu looping process requires three functional materials, which must be able to be carbonated and calcined maintaining high CO₂ uptake (in the case of CaO-based sorbents), to be oxidized and reduced showing high O₂ carrying capacity (in the case of Cu-based solids) or to exhibit sufficient catalytic activity (in the case of the reforming catalyst) over many cycles. In recent years, substantial progress has been made in the development of high-performance materials with direct application to the Ca/Cu looping process, as their characteristics are not very far from those of functional materials required in processes as chemical looping combustion (CLC) and conventional SER processes [7, 9]. As already reported in the literature, the presence of inert species in the solid bed material impacts negatively the energy balance of the process since they behave as a thermal ballast within the reactor, and so consume part of the energy released in the reactor for heating up. In this way, a great research

effort is being done in the synthesis and testing of functional materials for the Ca/Cu process with the aim of minimizing the amount of inert and so increase the amount of active phase.

A key aspect for the development of the Ca-Cu H_2 production process is to have materials with optimum properties for cyclic operation. The ratio Cu/Ca in the process will be determined by the requirements in the calcination step [7], and in order to reduce the thermal ballast of the inert fractions comprising the materials, it is necessary to maximize the active phase content of both the CuO-based and CaO-based materials [7, 9]. Focused on the Cu-based material, according to the preliminary balances solved by Fernández et al. for the Ca/Cu process, materials with CuO loads between 60 wt.% and 80 wt.% would be preferred in this process [9, 24]. In this way, several authors have developed materials with copper contents over 60%wt. (metal load) onto Al_2O_3 by different synthesis procedures as freeze granulation and mechanical mixing [27]; or impregnation methods [28]. There are also materials with contents up to 80 % wt. (metal oxide) on to different supports (sepiolite, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) prepared again by mechanical mixing [27]. On the other hand, the CuO materials with the greatest Cu loads (70 to 87 wt% of CuO) have been synthesized by Imtiaz et al. by co-precipitation onto Al_2O_3 [29] obtaining promising results with regard to the chemical stability along 25 redox cycles. Despite of these results, it is still needed to demonstrate the chemical and mechanical stability of high Cu load materials after sufficient number of reduction/oxidation cycles, in powder and pellet form, according to the cyclical operation of the Ca/Cu looping process.

There are numerous works in the literature on the determination of reduction kinetics of CuO materials containing a wide range of Cu loads on to different supports [28, 30-44], mainly for application in CLC processes. Different gas-solid models such as the shrinking core model (SCM) [28, 30, 32, 36, 37, 39], the changing grains size model (CGSM) [31, 39] and nucleation models [33, 45] have been reported to determine the kinetic parameters of reduction reactions of different metal oxide materials. The SCM model has been successfully applied to determine the kinetic parameters for the reduction reaction of different metal oxides [28, 32, 36, 39]. Ishida et al. [36] first tested the SCM on NiO-based particles and considered the contribution of external mass transfer, internal mass transfer and chemical reaction on the evolution of materials conversion. They found that the reduction rate was mainly controlled by the chemical reaction that it was strongly influenced by temperature. Later on, García-

Labiano et al. [32] applied the SCM to determine the kinetic behavior of a 10%wt. CuO/Al₂O₃ powdered material prepared by impregnation. These authors found that the reduction reaction by H₂ was controlled by the diffusion of the reacting gas through the product layer at low temperatures (below 723 K) and by the chemical reaction at high temperatures (starting from 1073 K). A low dependence of the reaction rate with temperature was observed with the activation energy values varying from 14 to 60 kJ mol⁻¹ depending on the reducing gas used. Concerning the use of highly loaded Cu materials in pellet form, García-Lario et al. [28] successfully applied the SCM with chemical reaction control for the reduction reaction of a CuO-based pellet with 60%wt. of CuO over Al₂O₃ prepared by impregnation. The activation energies found (i.e. from 23 to 74 kJ mol⁻¹) match fairly well the values reported in the literature, with reaction orders between 0.9 and 1. Most of the works published on the literature on the reduction kinetics for Cu-based materials focused on the kinetics in particle/powder form, whereas the use of fixed bed reactors in the Ca/Cu looping process makes it necessary to work with the materials in pellet form. Finally, it is also important to remark that the effect of total pressure on the reduction reactions of CuO-based oxygen carriers has been studied in a recent work by San Pio et al. [43] and no influence of this parameter was found. The present work is focused on determining the reduction reaction kinetics with H₂, CO and CH₄ of two high load CuO-based materials in powder and pellet form, which are suitable for the Ca/Cu looping process. The effect of the nature of the inert support on the materials reactivity have been assessed, as well as the effect of the reaction temperature, the reducing agent used and the partial pressure of the reducing gas. Moreover, the evolution of the materials conversion with time under expected conditions of the reduction/calcination stage of the Ca/Cu process has been assessed experimentally and compared with the predictions of the proposed reaction model. Finally, the coupling between the heat released by one pellet of CuO-based material and the heat demand for the calcination of the corresponding amount of CaCO₃ is assessed, aiming to compare the matching of the reduction and calcination reaction fronts within the reduction/calcination stage of the studied process.

2. Experimental section

2.1. Materials

Two different materials synthesized by co-precipitation with Cu contents around 65%wt. have been tested in this work [46]. The first Cu-based material contains Al_2O_3 as support and has been synthesized by Johnson Matthey PLC (referred as Cu65Al_COP), whereas the second one is supported on MgAl_2O_4 and prepared by ICB-CSIC (Cu65MgAl_COP). These materials were selected between a wide range of CuO-based materials prepared by different synthesis routes and onto different supports with Cu contents between 48.1 to 75.0 %wt [46]. The procedure of the synthesis route of the materials consists of preparing separate nitrate solutions of Cu, Al or Mg and mixing them adjusting before the pH adding Na_2CO_3 . The resulting solution was stirred and filtered. The precipitate formed was washed several times with distilled water to remove excess nitrate and alkali ions. Then, the resulting solid was dried overnight at 393 K in an oven and finally calcined in a muffle furnace. In the case of the material supported onto MgAl_2O_4 synthesized at ICB-CSIC, the nitrate solutions were mixed and the pH of the resulting mixture was adjusted at 9.8 adding Na_2CO_3 . The calcination for this material was carried out at 1243 K during 2 hours keeping a heating rate of 50°C/min. Part of the material was kept in powder form and part was used for producing pellets. In the last case, Johnson Matthey PLC incorporated small quantities of a binder to the pellets which makes the Cu content in the pellet slightly reduce with respect to that in the powder. Concerning the pellets using MgAl_2O_4 as support, they were prepared without using any additional binder, and so the composition of the powder and that of the pellet match. Therefore both materials are presented in principle as suitable candidates for the process, therefore it is needed to know the redox kinetics of both materials in order to select the more suitable material for the process.

Both CuO-based materials have been widely characterized through different techniques. The elementary composition of fresh materials was determined by ICP-OES using a spectrometer (SPECTROBLUE OF AMETEK), the presence of crystalline species in fresh and cycled samples was identified by X-ray Diffractometry Analysis (XRD) using a X-ray diffraction equipment of polycrystalline powder Bruker D8 Advance. In this way, the X-ray diffraction equipment has been

worked with Bragg-Brentano theta-theta geometry and using a Bruker's EVA software to carry out the phase assignment and the crystal size has been determined using the Pawley method and the calculations were made applying the software DIFFRACplus TOPAS considering a k Serrer constant of 0,89 [47]. Temperature programmed reduction (TPR) analysis was used to study the temperatures of reducible species present in each material. These tests are carried out in the Micromeritics AutoChem II equipment, subjecting the sample to a temperature program in a flow of 10% H₂ in Ar and monitoring the variation of the H₂ concentration in the gas by means of a thermal conductivity detector. The determination of the specific surface area is carried out by physisorption of nitrogen at 77 K in the equipment ASAP 2020 of Micromeritics, applying the BET method to the obtained isotherm. The solid density The determination of the solid density has been carried out by helium pycnometry in the ACCUPYC II equipment of Micromeritics by measuring the amount of helium displaced by the sample. Finally, the porosimetry of the samples were determined in the AUTOPORE V equipment of Micromeritics. In addition, cross section SEM images of the pellets at different conversion levels were taken using a SEM-EDX Hitachi S-3400 N microscope with variable pressure up to 270 Pa with Röntec XFlash Si (Li) EDX analyzer. Table 1 compiles the main physical and chemical properties obtained from these characterisation techniques for both CuO-based materials in powder and pellet form.

Table 1. Main physical properties of the co-precipitated materials tested in this work.

POWDERED MATERIALS	Cu65Al_COP	Cu65MgAl_COP
Support material	Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄
wt% Cu	$65.5 \pm 6.23 \times 10^{-2}$	$65.0 \pm 5.17 \times 10^{-2}$
%OTC (mgO/mg material)	$0.164 \pm 2.41 \times 10^{-4}$	$0.163 \pm 1.57 \times 10^{-4}$
Particle diameter (μm)	75	60.5
ε (oxidized particles)	60	75
ρ (kg/m ³)	5440	5510
ρ_b (molCuO/m ³)	55407	56100
BET surface area (m ² /g)	21	19

CuO crystal size (nm) - Fresh sample	66.1	86.6
CuO crystal size (nm) - Cycled sample	61.3	63.1
PELLETS	P_Cu65Al_COP	P_Cu65MgAl_COP
wt% Cu	$60.1 \pm 5.53 \times 10^{-2}$	$64.8 \pm 4.89 \times 10^{-2}$
%OTC (mgO/mg material)	$0.149 \pm 1.35 \times 10^{-4}$	$0.163 \pm 1.22 \times 10^{-4}$
Pellet diameter (m)	3.3×10^{-3}	3×10^{-3}
Pellet height (m)	3.3×10^{-3}	3×10^{-3}
weight oxidized (kg)	65.6×10^{-6}	48.0×10^{-6}
ρ (kg/m ³)	2240	2250
ρ_b (molCuO/m ³)	21186	22910
d_{pore} (nm)	22	50
ε (oxidized pellet)	48	43
BET surface area (m ² /g)	24	20

2.2. Experimental procedure

A thermogravimetric analyzer (TGA-CI Electronics Ltd.) has been used in this work to analyze the stability of the materials as well as the reduction reactions kinetics with H₂, CO and CH₄. This equipment consists of two concentrically quartz tubes located inside a furnace (see Figure 2). The solid sample was introduced in a platinum basket placed at the bottom of this device. The gas mixture is regulated through mass flow controllers and it is fed laterally from the upper part of the quartz tube, flows down to pass around the same and exits the tube through a concentric tube located in the inner part as indicated in Figure 2. The thermocouple that measures the temperature of the sample is located at the bottom of the apparatus close to the basket. A continuous flow of N₂ is feed through the head of the TGA as a protection measure. During the experimental campaign, the system was programmed to collect data every second of reaction.

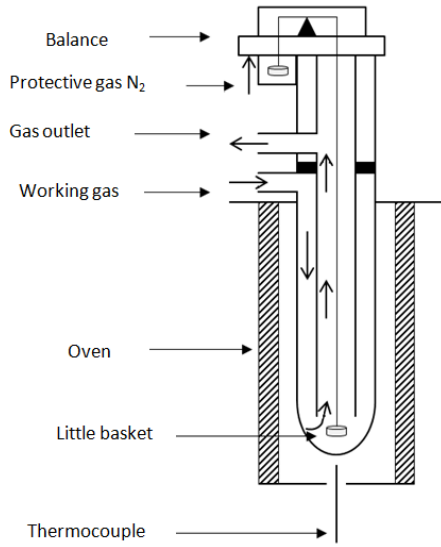


Figure 2. Thermogravimetric apparatus used during the reduction tests.

Chemical stability

The chemical stability of the materials has been tested in the TGA under isothermal conditions through 100 reduction/oxidation cycles at 1123 K. These tests were carried out using 15 mg of sample in powder form or one individual pellet in the TGA apparatus. A constant total flow of 280 ml/min of gas was used for the experiments. These stability tests consisted of a reduction period using a gas stream with 20 vol% H₂ in N₂, and an oxidation stage in 20 vol% O₂ in N₂. An intermediate purge period of 1 min in pure N₂ was introduced between each reduction/oxidation stage. Heating and cooling of the sample at the beginning and at the end, respectively, of the stability tests were carried out in pure N₂. The change in the weight of the material after oxidation was used to determine the Cu load in each material. The conversion of the CuO-based materials during the reduction reaction with H₂ has been calculated through the mass change measured in the TGA under specific conditions. Reduction conversion is defined by Equation 6 where $m(t)$ represents the mass sample at each time and m_{ox} is the mass of the fully oxidized material (i.e. with the Cu in the form of CuO).

$$X_{red} = \frac{m_{ox} - m(t)}{m_{ox} \cdot OTC} \quad (6)$$

OTC represents the oxygen transport capacity of the material along multiple reduction/oxidation cycles, which is defined by the following formula:

$$OTC = \frac{(m_{ox} - m_{red})}{m_{ox}} \quad (7)$$

In this expression, m_{red} corresponds to the mass of the completely reduced CuO-based material.

Determination of the kinetic parameters

The reduction reaction kinetics for the CuO-based materials have been determined in the TGA for the three different reducing gases used in the Ca/Cu process (i.e. H₂, CO and CH₄). Preliminary tests were performed to assess the amount of sample required for the total flow of 280 ml/min used previously to avoid any mass transfer limitation due to sample amount and sample pan geometry, as well to any gas film resistance. A mass of 10 mg was finally selected for the kinetic tests for the materials in the powder form, whereas one individual pellet was loaded when studying the pelletized form.

The effect of temperature (from 973 to 1143 K) and reacting gas concentration were assessed for the reduction reaction for determining the kinetic parameters for both materials in powder (from 5 to 20%vol.) and pellet (from 10 to 40%vol.) forms. To determine the reaction order, consecutive oxidation/reduction cycles were performed at a constant temperature of 1123 K varying the reducing gas partial pressure. On the other hand, to determine the pre-exponential factor and activation energy of the kinetic constant, tests were made through consecutive oxidation/reduction cycles varying the temperature during the reduction period with a constant reducing gas concentration of 10%vol. of reducing gas in N₂. In all these tests, oxidation stage was carried out at the same temperature that the previous reduction and with a gas composition equal to 20% vol. O₂ in N₂. An intermediate 1 min period of purge in N₂ was introduced between each oxidation and reduction period for cleaning the quartz tube for any reacting specie for the next stage. For experiments made with CO and CH₄, a similar flow of CO₂ was also introduced in the reaction atmosphere to avoid any carbon deposition on the solid.

Reduction tests with process gas composition

Regarding the reduction/calcination stage of the Ca/Cu process, different configurations have been proposed in the literature when studying this process at large scale [20], which will determine the

composition of the reducing gas used. Initial configurations of the Ca/Cu process proposed the use of an intermediate step between the reduction/calcination step and the SER one to adequate bed temperature for the SER through the reforming of additional methane with a low S/C ratio. In such configuration, the syngas produced in this cooling step is used as feed gas in the reduction/calcination stage. Due to the high temperature of the solid bed at the beginning of the cooling, this syngas will be rich in H_2 with considerable amounts of CO since the carbonation reaction (and so WGS) is not favored at such temperatures [9, 24]. On the other hand, alternative configurations where the reduction/calcination stage is fed with a rich- CH_4 gas coming from an adiabatic pre-reforming stage have been also considered [22]. Such configuration will allow reducing the total number of reactors operating in the Ca/Cu process as well as eliminating the higher hydrocarbons present in the natural gas, which may deactivate the catalyst if carbon formation occurs within the solid bed. When using this pre-reforming reactor upwards the reduction/calcination stage, the feed gas to this stage will contain larger amount of CH_4 (i.e. since the pre-reforming stages operates at a lower temperature) than in the previous process configuration. This CH_4 contributes also to the presence of reforming reactions within the solid bed during this reaction stage of the Ca/Cu process, favoring also the cooling down of the solid bed.

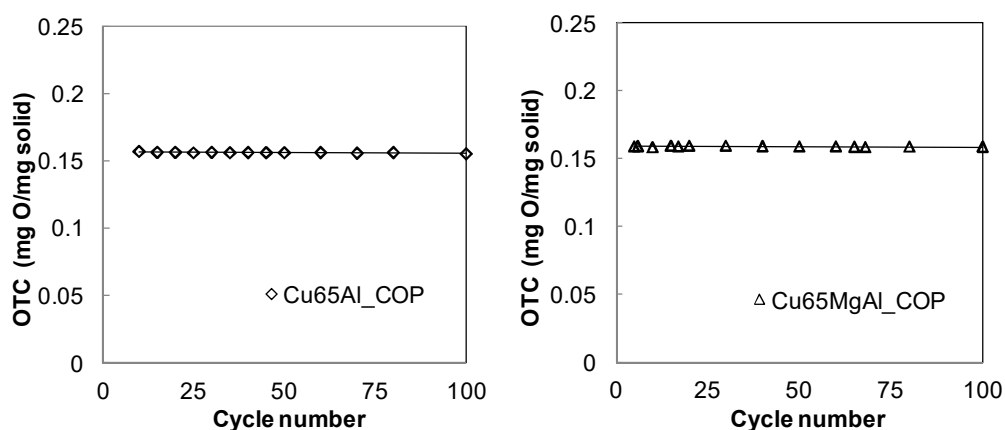
Dedicated TGA experiments have been performed using a mixture of H_2 , CO and CH_4 during the reduction to reproduce the aforementioned process configurations for the calcination/reduction stage of the Ca/Cu process. The objective of these experiments is demonstrating that the kinetic model determined predicts correctly the conversion curves of the CuO-based material pellets under these real process conditions. Concerning the conditions of an intermediate cooling stage between the reduction/calcination stage and the SER one, a syngas composition of 67.5%vol. H_2 , 22.5%vol. CO and 10%vol. CO_2 at 1143 K was used [24]. Contrarily, for the conditions where an adiabatic pre-reformer is placed upwards the reduction/calcination stage a syngas containing 45%vol. CH_4 , 7.3%vol. H_2 , 37.7%vol. N_2 and 10%vol. CO_2 was used [22]. In both cases a total gas flow of 280 ml/min was used. Such compositions have been slightly tuned with respect to those found in the literature to keep a minimum concentration of CO_2 equal to 10 %vol. to avoid carbon deposition on the solid. One individual pellet was loaded in the TGA to analyze each stage individually.

Finally, the evolution of the pellet conversion with time under these conditions was used to study the heat releasing rate within the pellet particle with respect to the heat demand rate of a sorbent with a CaCO_3 content given by the typical Ca/Cu ratio of 2 proposed in the literature [24]. The kinetic parameters for the calcination of the CaCO_3 present in the sorbent have been taken from the literature [48]. This simplified study of the evolution of both reactions with time helped to illustrate the proximity of both reaction fronts in the reactor as function of material's reactivity and temperature.

3. Results and discussion

Figure 3a shows the OTC of the two CuO-based materials in powder form along the 100 oxidation/reduction cycles performed to check the chemical stability. As appreciated, the OTC of both materials has remained completely stable along the cycles, with variations lower than 5% with respect to the OTC measured for the first cycle. The OTC measured for both materials in powder form is practically the same (i.e. 0.158-0.159 mgO/mg material) as appreciated from Figure 3. Chemical stability was also measured for the materials in the pellet form under the same conditions as for the powder, and the same good stability along cycles was observed (see figure 3b). However, a lower OTC value for the pellet than for the powder form was observed for the Cu65Al_COP material (i.e. 0.149 mgO/mg material), as indicated in Table 1. This reduction is explained by the reduction in the copper content of the solid when pelletizing due to the addition of a binder compound to improve the mechanical resistance of the pellets.

a)



b)

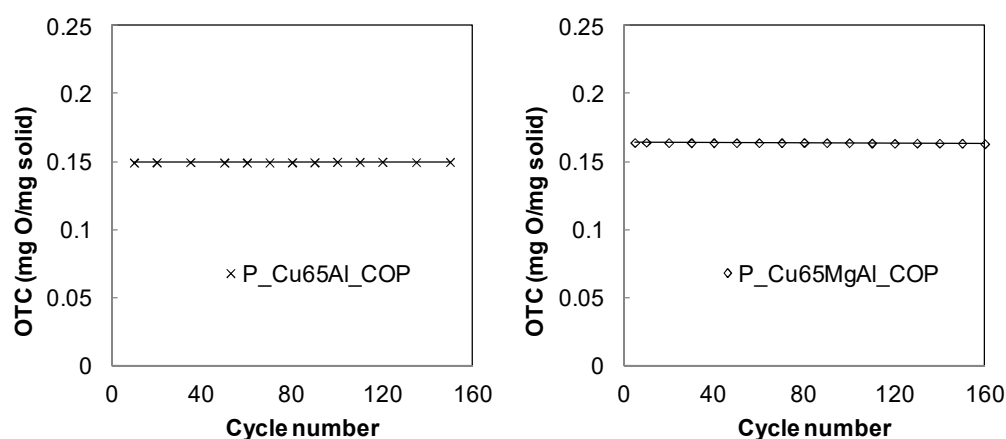


Figure 3. Evaluation of the oxygen transport capacities for materials supported on to Al_2O_3 and MgAl_2O_4 , respectively: a) materials in powder form, b) pellets.

As it can be observed in Table 1 the size of CuO crystals of the fresh and cycled samples has been determined by XRD-analysis for the materials in powder form. In the case of the materials supported over Al_2O_3 the CuO crystals have shown similar sizes in both cases but a significant decrease in size of the CuO crystals in cycled samples has been observed in the materials supported onto MgAl_2O_4 .

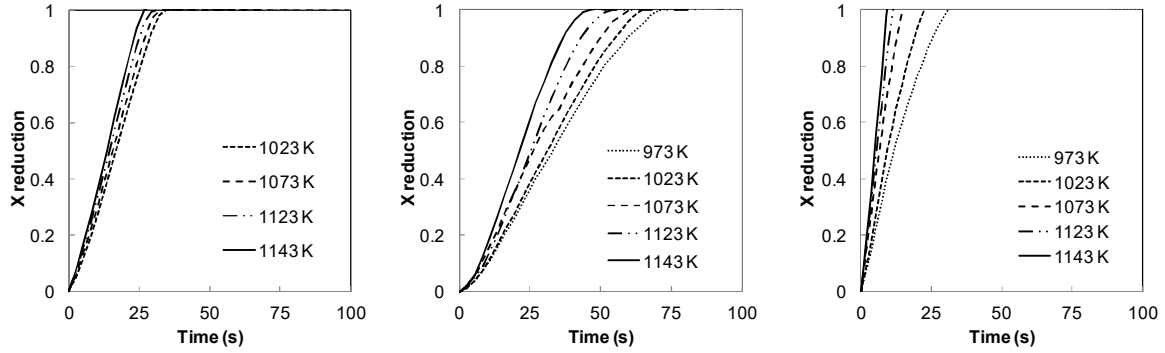
3.1. Kinetic parameters

As anticipated, the kinetic parameters for both CuO-based materials containing approximately 65%wt. of Cu have been determined for both powder and pellet forms, using H_2 , CO and CH_4 as reducing agents. Concretely, the kinetic parameters for the reduction reaction with H_2 , CO and CH_4 were first determined for the materials in powder form, and then the calculated kinetic parameters were used to predict the reduction reactions of the corresponding pellet.

Figure 4 shows the effect that the reaction temperature (in the range of 973 K to 1143 K) has on the reduction conversion of the powdered materials using 10%vol. of each specific reducing gas in N_2 . As noticed, the reduction reaction rate was fast in the range of temperatures studied and complete conversion was reached for the three reducing gases tested. A significant effect of the temperature is observed depending on the reducing gas used. The reduction rate with H_2 presented a low dependence with temperature whereas the reduction rate with CH_4 and CO showed a greater variation when temperature changes, which points out at a higher activation energy values for these gases than for H_2 .

On the other hand, the straight slope of the reduction curves with H_2 , CO and CH_4 represented in Figure 5 suggests that the reduction kinetics are controlled mainly by chemical reaction [27].

a)



b)

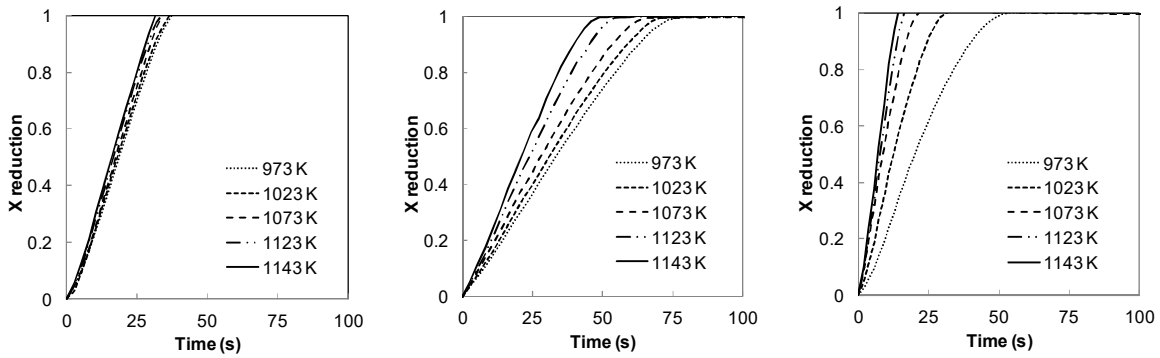


Figure 4. Effect of temperature on reduction conversion curves of CuO-based particles in powder form.

a) Cu65Al_COP , b) Cu65MgAl_COP : (left) 10% vol. H_2 ; (center) 10% vol. CO; (right) 10% vol. CH_4 in N_2 .

No significant differences can be observed between the reduction conversion curves obtained for both materials at the different temperatures, except for the conversion curves obtained for the lowest temperature of 973 K with CH_4 and CO that show a slower reaction rate for the Cu65MgAl_COP material. The less pronounced final part of the reduction curves with CO and CH_4 at the lowest temperature could indicate that gas diffusion resistance within the particle becomes a controlling factor in the kinetics. An important aspect to highlight is that the materials have shown that for the optimum operating temperature range for the reduction/calcination stage of the Ca/Cu process (i.e. between 973 and 1143 K), the materials reacted faster with H_2 than with the other gases. Although in view of the reduction conversion curves for all gases tested it seems that the reduction reaction with CO was the

slowest of the three reduction reactions, it has to be taken into account that according to the stoichiometry (see Equation 4) the CH₄ reacts with 4 moles of CuO, and therefore it is not possible to compare the curves of this gas with the conversion curves of the other reducing agents. However, the reaction rate constant during the different reactions of CuO for each reducing agent has allowed to determine that the CH₄ is the less reactive gas (see Table 2 for kinetic parameters) in agreement with previous results published in the literature [28, 41].

Based on the curves shown in Figure 4, a shrinking core model (SCM) has been chosen to fit the experimental data for the materials in powder form, based on the experience with other metal compounds under reduction conditions published in the literature [27, 28, 37, 41]. Chemical reaction control and plate-like geometry have been considered to describe the evolution of the conversion profiles of the particles with time [49]. The equation that governs the evolution of the conversion for this model is:

$$\frac{t}{\tau_i} = X_{red} \quad (8)$$

where X_{red} is the conversion, t the time and τ_i represents the time required to achieve complete conversion of the material when using the reducing gas i . This time depends on the reacting gas ($i=H_2$, CO, CH₄), and it can be determined as:

$$\tau_i = \frac{\rho_b L}{b_i k_{si} C_{gi}^n} \quad (9)$$

where L represents the particle or pellet radius (in m), ρ_b represents the molar density of CuO in the particle (in mol m⁻³), b represents the stoichiometric coefficient of the CuO reduction reaction depending on the reacting gas evaluated, C_{gi} represents the reducing gas concentration for gas i (in mol m⁻³), n is the reaction order for each gas and k_{si} the kinetic constant for the reaction with gas i .

The reaction rate constant k_{si} takes the following Arrhenius form:

$$k_{si} = k_0 \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \quad (10)$$

Where k_0 is the pre-exponential factor, E_a represents the activation energy, R is the universal gas constant and T is the reacting temperature that is used in the experiment.

Figure 5 shows the conversion curves obtained for the powdered materials (black lines) when modifying the molar concentration of each gas. Complete conversion is always quickly achieved with

gas concentrations even with gas concentrations of 5vol.% of reducing gas, and the graphs that represent the evolution of conversion shows almost straight slopes for all the concentrations tested. In addition, the material used as support has not an important effect on materials' reactivity and similar reduction conversion curves have been obtained for both materials.

The kinetic parameters n and k_{si} have been determined from the experimental data shown in Figure 4 and Figure 5. In first place, the reaction order of each gas n has been determined from the slope of the representation of $\ln(\rho_b L / b \tau)$ versus $\ln(C_{gi})$ for the experiments shown in Figure 5, which have been carried out at a constant temperature. The reaction orders regressed from these curves correspond to $n=1$ for H_2 , $n=0.9$ for CO and $n=0.5$ for CH_4 . These values are in agreement with values reported by other authors for materials with lower Cu contents [28, 32, 39]. The parameters k_0 and E_a for the kinetic constant k_{si} have been calculated by the experiments carried out on the effect of temperature in the reaction rates for a given reducing gas concentration. Considering the Arrhenius dependence previously mentioned, the representation of $\ln(k_0)$ vs $1/T$ allows calculating E_a from the slope and $\ln(k_0)$ by the intercept for each reacting gas. Results obtained for the kinetic parameters are summarized in Table 2. Practically the same kinetic parameters have been obtained for both Cu65Al_COP and Cu65MgAl_COP materials in powder form, as noticed in this table. As it was expected from the comparison of the curves shown in Figure 4, higher activation energy values were obtained for the CH_4 (around 60 kJ mol^{-1}) with respect to the other gases (around 26 kJ mol^{-1} for CO , 10 kJ mol^{-1} for H_2) that showed a lower dependency with the reaction temperature. It has been found that although the activation energies as well as the reaction orders for the different reactions are in agreement with the results reported in literature, in the case of materials with significantly lower Cu content (10% wt. of CuO) tested by other authors [32] the pre-exponential factors obtained for the reduction reactions with all the reducing agents tested presented lower values. Therefore the reaction rate (expressed as $\text{mol}^{1-n} \text{ cm}^{3n-2} \text{ s}^{-1}$) of the different reactions (with H_2 , CO and CH_4 , respectively) for the material with 10%wt. of CuO content has been significantly lower than for the materials tested in this work with Cu contents around 82%wt of CuO. On the other hand, other authors [50] that have been analyzed the reduction kinetics of materials with different Cu contents, also have found a increase in the reaction rate with the increase of Cu load (between 25 to 75% of CuO) and lower

values for the constant reaction rate than for the materials presented in this work has been also reported.

Grey curves included in Figure 5 represents the SCM predictions when using the kinetic parameters determined. As noticed, good agreements between experimental curves and theoretical ones are obtained. Therefore it seems clear that the particles follow a SCM with kinetic regime for the three reducing gases tested.

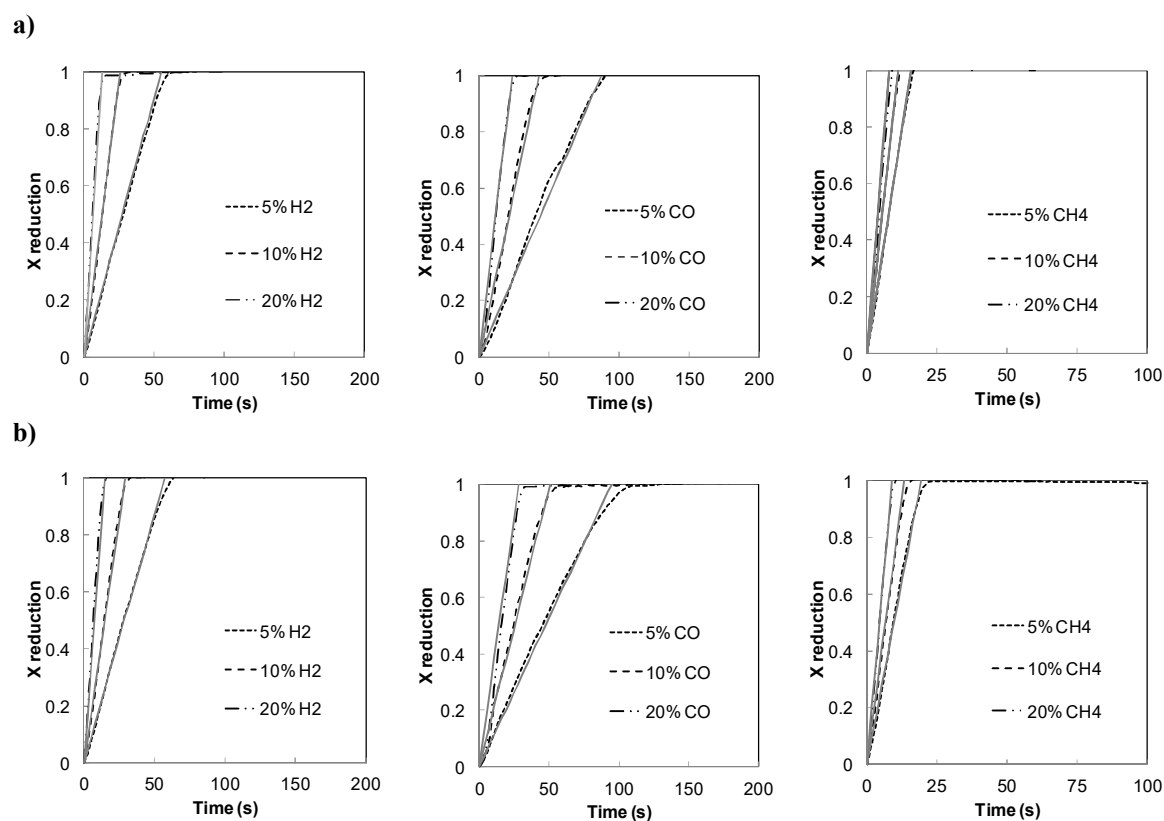


Figure 5. Effect of gas concentration on reduction conversion curves of CuO-based powder materials with H₂, CO and CH₄ at 1123 K. a) Cu65Al_COP particles, b) Cu65MgAl_COP particles. *Discontinuous black lines are experimental results, continuous grey lines are SCM model predictions considering only chemical reaction control.*

Table 2. Kinetic parameters determined for the reduction reaction of the CuO-based materials supported onto Al₂O₃ and MgAl₂O₄.

	Cu65Al_COP particles and pellet			Cu65MgAl_COP particles and pellet		
	H ₂	CO	CH ₄	H ₂	CO	CH ₄
n	1 R ² = 0.9899	0.9 R ² = 0.9990	0.5 R ² = 0.9991	1 R ² = 0.9976	0.9 R ² = 0.9974	0.55 R ² = 0.9985
k₀, mol¹⁻ⁿ cm³ⁿ⁻² s⁻¹	35 R ² = 0.9915	32 R ² = 0.9965	5 R ² = 0.9914	32 R ² = 0.9858	25 R ² = 0.9909	6 R ² = 0.9919
E_A, kJ mol⁻¹	10±0.3	25±0.4	60±0.6	10±0.3	26±0.5	59.5±0.5
b	1	1	4	1	1	4

Pellets made from the CuO-based particles have been also analyzed in this work as these materials are required for the operation of the fixed bed reactors in the Ca/Cu looping process. In order to elucidate the reaction pattern followed for the materials in the pellet form, cross section photographs of a single pellet were taken at different conversion levels on the course of the oxidation and reduction reactions (with H₂). Figure 6 shows the photographs taken to the P_Cu65Al_COP material when being fully reduced (Figure 6a), partially oxidized (Figure 6b) and fully oxidized (figure 6c). As noticed, a clear external rim of oxidized material with a black colour and an inner core of reduced solid were clearly appreciated. In the same way, cross section photographs of a fully oxidized pellet that was partially reduced (Figure 6d) and fully reduced (Figure 6e) with H₂ were taken, which showed the same reaction pattern with a clear external rim of reduced material in reddish colour. Thereby, during the reduction reaction with H₂, a clear reaction front moves toward the inner part of the pellet where a core of unreacted material is present. In this way, a shrinking core model (SCM) pattern is also proposed. Both situations: a chemical reaction control or an intense diffusion control to the unreacted core of the pellet could produce the types of images shown in Figure 6.

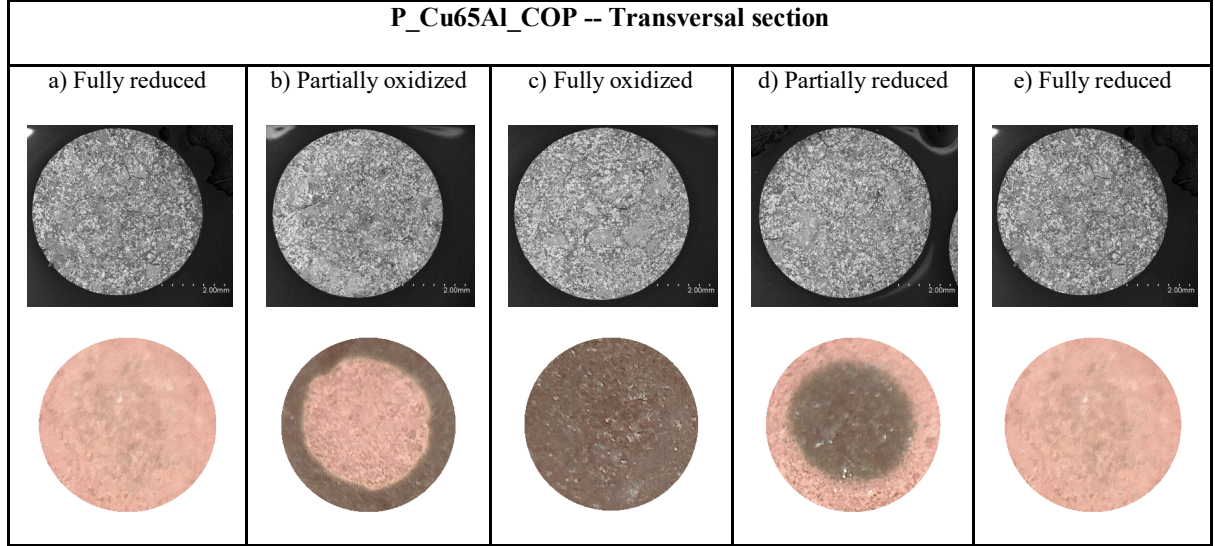


Figure 6. SEM images and internal photographs of transversal section of the pellet P_Cu65Al_COP along the different steps of the reduction-oxidation process.

Based on the information from Figure 6, a SCM with cylindrical geometry is proposed for explaining the reaction pattern of the materials in pellet form. Two possible scenarios have been considered: pure chemical reaction control and mixed control of internal diffusion and chemical reaction, in order to check which one predicts better the experimental curves obtained in TGA. Equation 11 corresponds to a SCM with chemical reaction control and cylindrical geometry [49]. As anticipated before, the kinetic parameters obtained for powder materials (given in Table 2) have been incorporated in this expression 8 to evaluate the intrinsic character of these parameters.

$$\frac{t}{\tau_i} = 1 - (1 - X_{red})^{1/2} \quad (11) \quad \text{On the}$$

other hand, a SCM with mixed control of internal diffusion and chemical reaction has been also applied . Taking into account the symmetry of the pellets, as well as the quite similar results obtained applying the cylindrical and spherical geometry for the pellets to the SCM with kinetic control (see Figure 7), it has been considered a spherical geometry to explain the evolution of the reduction conversion of the pellets because of the simplicity of the global equation of the SCM considering mass transfer, internal diffusion and chemical reaction terms.

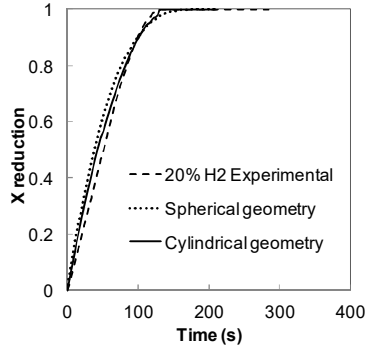


Figure 7. Comparison between the results obtained considering spherical and cylindrical geometry for the symmetrical pellets P_Cu65Al_COP with 20%vol. H₂ (1bar, 1123 K).

The model takes into account the following assumptions: (a) the particle is spherical and its volume is constant; (b) mass and density changes of the particle is expected to varied slightly as the reaction progresses; (c) the particle is isothermal; (d) the structure of the porous particle is uniform; (e) the porosity of the unreacted core is very small which means that the unreacted solid material is almost impervious to the reactant gases. Equation 12 shows the general formula of the SCM model in terms of the change of the unreacted core radius (r_c) at any time taking into account the three main resistances [49] which may be involved in the reduction reactions.

$$\frac{dr_c}{dt} = -\frac{bC_{gi}}{\rho_b} \left/ \left[\frac{r_c^2}{L^2 h_m} + \frac{(L-r_c)r_c}{RD_e} + \frac{1}{k_{si}C_{gi}^{n-1}} \right] \right. \quad (12)$$

Where b is the stoichiometric coefficient of the CuO reduction reaction depending on the reacting gas evaluated, C_{gi} is the molar concentration of the gas species i (in mol m⁻³), ρ_b is the molar density of the solid (in mol m⁻³), L is the radius of the pellet, h_m represents the gas film mass transfer coefficient (in m s⁻¹), D_e represents the diffusivity of the gas species i through the layer of reacted material (in m² s⁻¹), k_{si} is the reaction rate constant and n is the reaction order.

The three terms that appear in the denominator of the Equation 12 are related with the mass-transfer, the internal (ash-layer) diffusion and the chemical reaction rate, respectively. Considering that no mass and density changes are produced in the pellet during reaction and that the experimental conditions have been selected to avoid external mass transfer the first term in denominator in the Equation 9 can be neglected.

The effective diffusivity (D_e) that appears in the second term of the equation can be calculated from gas diffusivity and the structural properties of the porous material using the formula:

$$D_e = \varepsilon \cdot \frac{D_{pore}}{\tau_{pore}} \quad (13)$$

where D_{pore} represents the mass diffusivity inside the mesopore (in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), ε is the solid porosity and τ_{pore} is the tortuosity of the pores. The tortuosity of the materials have been determined using the correlation between porosity-tortuosity proposed by Matyka et al. [51]:

$$\tau_{pore} = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{3[1-1.09(1-\varepsilon)^{2/3}]}} + \frac{1}{3} \quad (14)$$

The gas diffusivity can be expressed as the combination of the bulk diffusivity (D_i) and the Knudsen diffusivity (D_{Kn}):

$$\frac{1}{D_{pore}} = \frac{1}{D_{Kn}} + \frac{1}{D_i} \quad (15)$$

The Knudsen diffusion has been determined by:

$$D_{Kn} = \frac{d_{pore}}{3} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (16)$$

where d_{pore} and M_i are the pore diameter and the molecular weight of the gas i expressed in meters and kg/mol, respectively.

The bulk diffusivity is calculated by the FGS (Fuller, Schettler and Giddings) correlation [52] as follows:

$$D_i = \frac{0.01013 \cdot T^{1.75} \sqrt{M_i^{-1} + M_k^{-1}}}{P(\sqrt[3]{v_i} + \sqrt[3]{v_k})^2} \quad (17)$$

The values obtained for D_e and τ_{pore} for the different gases and for the two pelletized materials are shown in Table 3.

Table 3. Effective diffusivity and tortuosity values determined for the two pellets tested.

	P_Cu65Al_COP	P_Cu65MgAl_COP
D_e (m ² /s) for H ₂	4.95x10 ⁻⁵	2.02x10 ⁻⁴
D_e (m ² /s) for CO	1.32x10 ⁻⁵	5.39x10 ⁻⁵
D_e (m ² /s) for CH ₄	1.74x10 ⁻⁵	7.05x10 ⁻⁵
τ_{pore}	1.14	1.10

These values of D_e and τ_{pore} , and the kinetic parameters k_{si} and n determined for the materials in powder form when assuming a SCM with only chemical reaction control (shown in Table 2) have been included in Equation 12 at each specific conditions of temperature and volume concentration of gas. In this way, the parameter r_c is the only unknown parameter in the Equation 12 and the evolution of r_c as function of time is evaluated for each specific gas and conditions using the Runge-Kutta fourth-order method (RK4) programmed in Visual Basic. The theoretical results obtained by this model (continuous grey lines) are shown for the pellets in Figure 9, respectively, together with the results predicted by the SCM that only considers chemical reaction control (continuous black lines).

Figure 8 shows the effect of temperature from 973 K to 1143 K on the reduction conversion of the pellets with 10vol. % of reducing gas in N₂. As expected, the conversion rate increased when increasing the reduction temperature. Complete conversion was reached in less than 250 s when using H₂ or CH₄ and this time increased until at least 500 s in the case of using CO, in agreement with the results of particles. Comparing the results obtained for both materials, faster reduction reaction rates with H₂ were observed for the Cu65MgAl_COP material than for the Al₂O₃-supported one. Complete reduction times of the order of 150 s were observed for the Cu65MgAl_COP, whereas for the Cu65Al_COP one this complete reduction times were larger, of the order of 220-250 s. This trend was completely reverted when using CH₄ as reducing gas, which resulted in faster reaction rates for the Cu65Al_COP material. On the overall, regardless of the gas used, the time for total conversion of pellets is about 10 times the time of conversion of particles, which can be noticed if comparing results in Figure 4 and Figure 8.

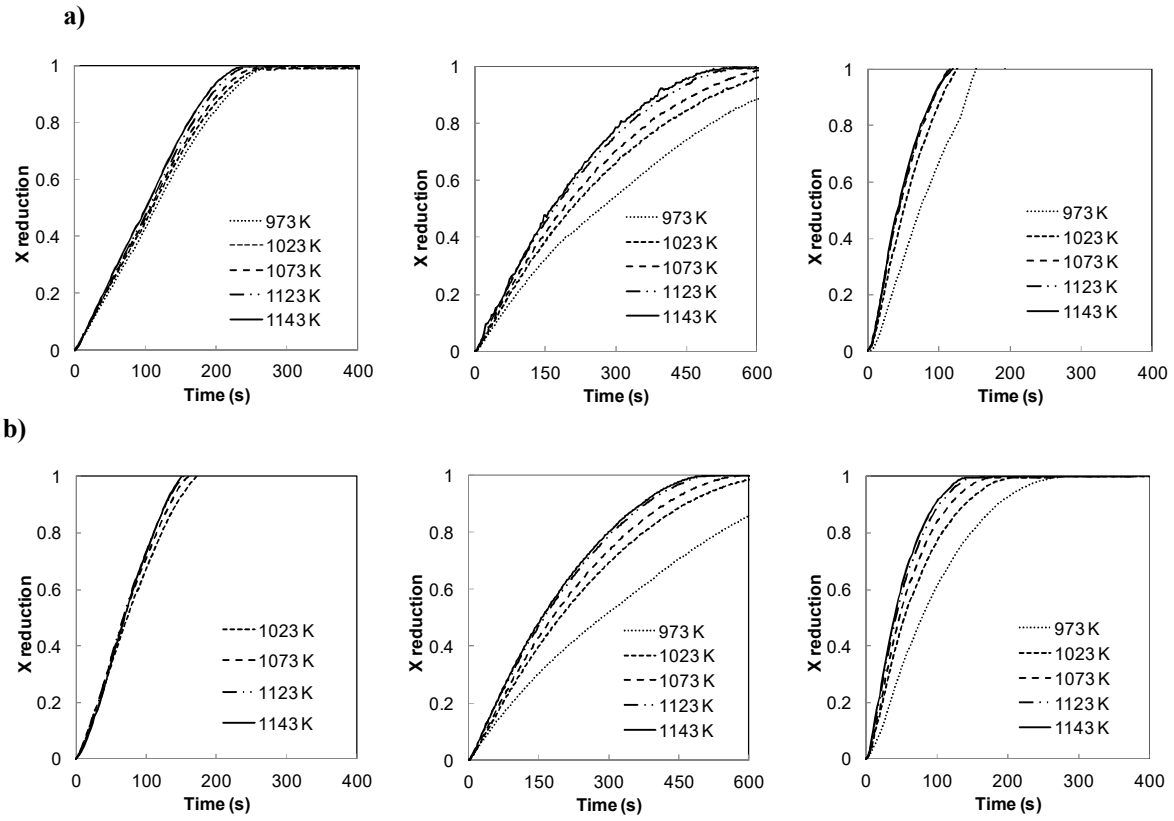


Figure 8. Effect of temperature on reduction conversion curves of CuO-based pellets. a) P_Cu65Al_COP , b) P_Cu65MgAl_COP : (left) 10% vol. H₂; (center) 10% vol. CO; (right) 10% vol. CH₄ in N₂.

Figure 9 shows the conversion results obtained when modifying the reducing gas concentration at 1123 K (discontinuous black lines) for the two materials in pellet form. In this figure it has been included also the model predictions of the SCM considering pure chemical reaction control (continuous black lines) given in Equation 11 and considering mixed chemical reaction and diffusion control (continuous grey lines) indicated in Equation 12. Particularly for the CuO-based material supported on MgAl₂O₄, a second marked slope could be observed when using CO and CH₄ as reducing gases. This variation of the slope during reduction reaction with CH₄ and CO is more pronounced at low reacting gas concentrations which indicates that gas diffusion resistance to the unreacted core of the particle becomes more important at concentrations below 10%vol. of CH₄ and CO. In fact, as appreciated from the SCM predictions shown in this Figure, the SCM model considering mixed chemical reaction and gas diffusion control (i.e. model given in Eq 12) predicts pretty well the reduction conversion curves obtained for the Cu65MgAl_COP when using CO and

CH_4 as reducing gases. However, if looking to the reduction conversion curves with H_2 for this CuO-material, the SCM with pure chemical reaction control fits reasonably well the experimental conversion curves for this material. Finally, comparing the conversion curves obtained for the two materials, it is noticed that the inert support has an effect on the pellet's reactivity, being the complete reaction times lower for the Al_2O_3 -supported material than for the MgAl_2O_4 -supported one. For the case of the Cu65Al_COP pellets, the SCM with pure chemical reaction control fits better the experimental curves than the combined chemical reaction and gas diffusion control SCM model for any of the reducing gas used.

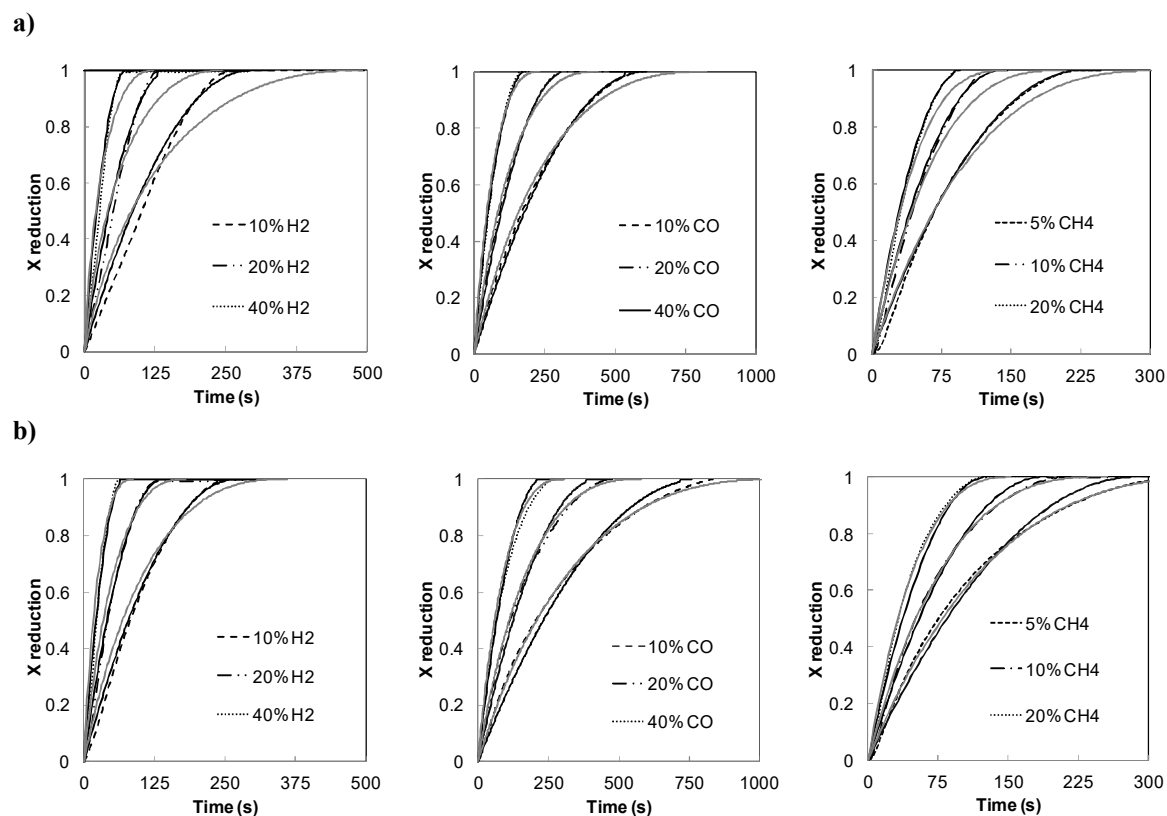


Figure 9. Effect of gas concentration on reduction conversion curves of CuO-based pellets with H_2 , CO and CH_4 at reaction temperature of 1123 K. a) P_Cu65Al_COP, b) P_Cu65MgAl_COP. Discontinuous black lines are experimental results, continuous black lines are SCM predictions considering pure chemical reaction control and continuous grey lines are SCM predictions considering mixed control of chemical reaction and diffusion.

3.2. Reduction tests with process gas composition

Once the reduction kinetics for the materials evaluated have been determined, they were validated with two additional tests using a mixture of H₂, CO and CH₄ during the reduction as in the real process conditions of the calcination/reduction stage of the Ca/Cu process. The idea behind these reduction tests was investigating the effect of reducing gases mixtures (H₂, CO and/or CH₄) in the conversion curves. A first test with typical gas composition from an intermediate cooling stage between reduction/calcination and SER steps of the Ca/Cu process (70.4%vol. H₂, 26.4%vol. CO and 1.3%vol. CH₄ at 1143 K and 1 bar), and a second test with the typical gas composition exiting from an adiabatic pre-reforming stage (45%vol. CH₄, 7.3%vol. H₂, 10%vol. CO₂ and 37.7%vol. N₂ at 1143 K and 1 bar) have been carried out. Figure 10 represents the comparison between the experimental results obtained for the Cu65Al_COP material using such syngas composition as reducing gas (symbols) and the SCM model prediction curves (black lines).

In this case, the time needed to reach complete conversion for each individual gas (i.e. τ_i) was determined using Equation 9 with the corresponding kinetic parameters for such gas given in Table 2. Then, the complete reaction time for the pellet in the gas mixture is assumed to be calculated as in Equation (18), as the sum of the reactivities of each gas individually.

$$\tau_{mix} = \frac{1}{\frac{1}{\tau_{H_2}} + \frac{1}{\tau_{CO}} + \frac{1}{\tau_{CH_4}}} \quad (18)$$

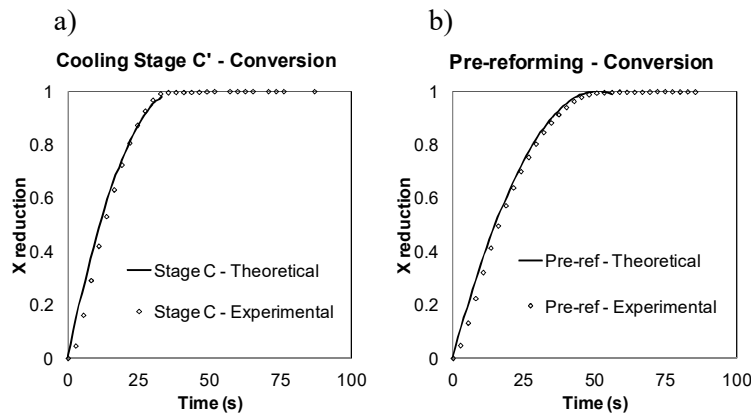


Figure 10. Evaluation of the experimental and theoretical conversion of the P_Cu65Al_COP for two different syngas compositions coming from a: (a) cooling stage C', and (b) adiabatic pre-reforming.

This expression considers that the reduction with the three gases takes place simultaneously, taking into account the trend observed by other authors [53]. The prediction of the curves shown in Figure 10 corroborates that the evolution of conversion of the pellet can be suitably predicted by the sum of the contribution of each gas in the reaction.

The reduction conversion curves for the pellets of the MgAl_2O_4 supported material (i.e. Cu65MgAl_COP) have been also calculated following the same procedure to calculate τ_{mix} as that explained to Cu65Al_COP material. Figure 11 shows the comparison between the conversion curves for both pellets for the syngas composition coming from a subsequent cooling/reforming stage (referred as stage C' in most of the Ca/Cu related works) and from an adiabatic pre-reforming. As it can be observed, faster reduction kinetics resulted for the Al_2O_3 -supported material (continuous lines) than for the MgAl_2O_4 one (discontinuous lines), as already seen experimentally in Figure 9. However, in any of the cases, conversion of the pellets is extremely fast and complete conversion can be achieved in less than 100 seconds.

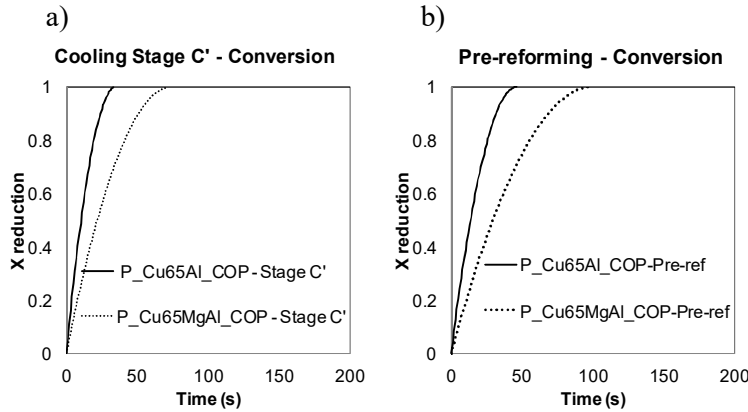


Figure 11. Comparison of the conversion curves predicted by the SCM for the P_Cu65Al_COP and P_Cu65MgAl_COP for two different syngas compositions coming from a: (a) cooling stage C', and (b) adiabatic pre-reforming.

Finally, a simplified analysis about the coupling between the heat released by the reduction of the CuO-based material and the heat demand by the CaCO_3 calcination within a reduction/calcination stage of the Ca/Cu process has been carried out. This analysis has been performed assuming that the

CuO reduction and the CaCO_3 calcination take place at the same temperature to analyse how the heat involved in each reaction could influence the evolution of the reaction front along the reactor.

In this way, the reduction reaction enthalpies for the CuO reduction with a mixture of H_2 , CH_4 and CO (Eqs 3,4 and 5) have been calculated.

The value of the global enthalpy of the reduction reaction within the reduction/calcination step has been determined as -108.19 kJ/mol CuO at 1143 K and 1 bar, taking into account the gas composition coming from a subsequent cooling/reforming step (i.e. 70.4vol. % H_2 , 26.4vol. % CO and 1.3vol. % CH_4) [24]. This value is fairly constant for the range of temperatures of interest (-109.17 kJ/mol CuO at 1188 K). The heat released by the pellet during the course of the reduction reactions has been determined taking into account the moles of oxygen released during each reaction and the global reaction enthalpy at the specific temperature and gas composition conditions for every step. The total heat released by one Cu-based pellet during the reduction reactions that take place during this reduction/calcination step has been experimentally determined as 67.4 J that are released in a period of approximately 40 s for the range of temperatures of interest for this process stage (1123 K to 1188 K). The heat release rate (J/s) with time for an oxidized pellet will not present noticeable variations for this temperature range, given the fact that the activation energies for reactions in Equations (3) to (5) are low (see Table 2 for kinetic parameters). Therefore, for the sake of simplicity, only the heat release rate (J/s) with time of an oxidized P_Cu65Al_COP pellet at 1143 K has been plotted in Figure 12 a) and b).

The Figure 12 a) also includes the energy needed for the calcination of CaCO_3 at three different temperatures. A typical Cu/Ca molar ratio of 2, that would be suitable for the reducing gas composition tested, has been assumed to calculate the energy demand (J/s) of the calcination reaction with time. The intrinsic calcination kinetics have been taken from the literature [48], neglecting for this figure the presence of gas diffusion of the CO_2 produced through the porous structure of the CaO-material pellet. In this way, the kinetic parameters obtained in this work for a limestone with 96.1% wt. of CaO, 1.2% wt. of MgO and 1.1% wt. of SiO_2 (named as limestone A in [48]) has been used to analyze the evolution of calcination conversion. Therefore the evolution of calcination reaction was evaluated considering a pre-exponential factor of $2056970.3 \text{ m}^3/\text{kmol s}$ and a activation energy of 112

kJ/mol for the limestone. These parameters were included in the Arrhenius correlation (10) to determine the reaction rate constant (k_{calc}) and then the calcination conversion was predicted using the following formula [48]:

$$X_{calc} = 1 - \left(1 - \left(\frac{1}{3} \cdot k_{calc} \cdot t \cdot (C_{CO_2,g} - C_{CO_2,eq})\right)^3\right) \quad (19)$$

Where t represents the time, $C_{CO_2,g}$ is the partial pressure of CO_2 in the gas and $C_{CO_2,eq}$ represents the partial pressure of CO_2 in the equilibrium.

For calculating the heat demand curve for the calcination reaction a CO_2 partial pressure of 0.4 bar is considered and a value of 178 kJ/mol for the calcination reaction, which corresponds to the typical conditions expected at this reduction/calcination stage outlet [24]. The activation energy for the calcination reaction is high (112 kJ/mol $CaCO_3$) when compared with the activation energies for the reduction reactions. This means that the energy demanded (in J/s) by the calcination has a strong dependence with temperature.

Several operating temperatures have considered for the calcination predictions (see figures 12a) and b)). In addition, the possibility of find a slightly lower calcination reaction during the operation of the Ca-Cu process has been taken into account considering also lower values than the theoretical for the calcination rate constant.

According to the Figure 12 a), the best match between the energy release rate and the energy demand one takes place at 1153 K. The data in Figure 12 a) also show that when a larger temperature of 1173 K is considered for the calcination reaction, which may represent a situation where the reduction reaction has proceeded faster causing a temperature increase in the solid bed, the calcination reaction is accelerated. However, such temperature increase is not enough for balancing the thermal balance in the solid bed and the reaction fronts of both reduction and calcination reaction would not evolve together along the bed. On the other hand, if the calcination reaction is considered at 1143 K, there is a heat excess during the initial seconds that would increase the temperature and accelerate the calcination rate, being again both reaction fronts only close at 1153 K.

Figure 12 b) shows a sensitivity analysis with respect to the calcination kinetic constant. As mentioned before, the intrinsic kinetics for the calcination reaction were taken for calculating the heat demand

rate of this reaction in Figure 12 a). However, due to the fact that the functional materials used for this process will be used in pellet form, diffusion of the CO_2 released from this reaction towards the bulk phase may slow down the kinetics of this reaction. To account for this effect, the possibility of having a reduced calcination kinetic constant has been analyzed in this figure. As appreciated, a higher bed temperature would be required to synchronize both reaction fronts when slower kinetics for the calcination reaction are considered. On view of the experimental results obtained, the Cu based material presented in this work has shown adequate reduction kinetics to sustain a reduction/calcination stage under suitable operation conditions for the Ca/Cu process [54].

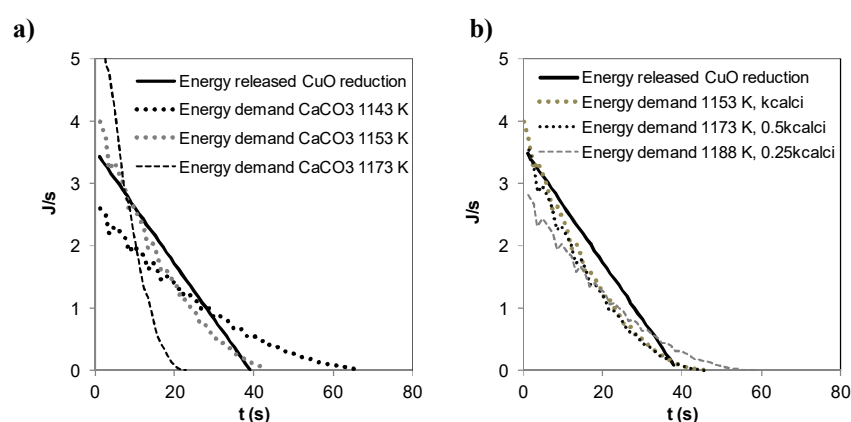


Figure 12. a) Comparison between energy released and energy demand for the pellet P_Cu65Al_COP under conditions of the step C; b) Sensitivity analysis of the predictions with the calcination kinetic constant at different temperatures under conditions of the step C.

4. Conclusions

In this work, the reduction of CuO with H_2 , CO and CH_4 under the conditions of interest for the reduction/calcination stage of the Ca/Cu looping process has been investigated in a TGA for two different CuO-based materials using different support with a high Cu content (i.e. around 65%wt. of Cu) both in particle and pellet form. The kinetic parameters for the reduction reactions have been determined for the materials in powder using a SCM with chemical reaction control. It was found that the reduction reaction of the powdered materials with CH_4 showed a greater variation with temperature, and therefore the highest values of activation energy were obtained for the reduction reaction of the materials with this gas.

For the materials in pellet form, it was assessed whether the effect of internal gas diffusion influences the kinetics or not. It was demonstrated that for the Al_2O_3 -supported material, the reduction reaction was kinetically controlled for the temperature range studied (973 - 1143 K) regardless of the reducing gas used. On the contrary, for the MgAl_2O_4 -based material, the internal diffusion resistance becomes important for the reduction reactions with CO and CH_4 and so a combined chemical reaction/gas diffusion control regime needs to be considered. Therefore, it seems that the reducing gas has a worst access to the copper active sites in the case of the pellets supported on to MgAl_2O_4 . This effect could be related with a greater decrease in the CuO and MgAl_2O_4 crystal size after cycles which has not been so pronounced in the case of the CuO and CuAl_2O_4 crystals of the material onto Al_2O_3 ; and also with the lower porosity of the material supported over MgAl_2O_4 .

The evolution of the reduction conversion of the pellet supported on Al_2O_3 when using a syngas composition from a subsequent cooling/reforming step and from an adiabatic pre-reforming has been successfully fitted using the kinetic parameters previously calculated. Finally, the coupling between the energy released during the reduction of one pellet of the CuO-based material and the energy demand from the calcination has been analyzed. Results obtained indicate that the calcination and reduction reaction fronts could closely advance throughout the solid bed under proper conditions of temperature, which would avoid large peaks of released heat within the bed that may cause problems if the temperature reached exceeds certain limits.

Acknowledgments

This work acknowledges the support by European Union Seventh Frame Programme FP7 under grant agreement n° 608512 (ASCENT Project). Laura Díez acknowledges the FPI fellowship (ENE 2012-37936-CO2-01, BES-2013-064616 financed by MINECO).

Nomenclature

T: temperature (K)

P: pressure (bar)

X_{red} : reduction conversion (-)

m_{ox} : mass of the fully oxidized material (mg)

m_{red} : mass of the fully reduced material (mg)

$m(t)$: mass of the material at a specific time (mg)

OTC: oxygen transport capacity (mg O/mg oxidized material)

t: time (s)

L: particle or pellet radius (m)

b_i : stoichiometric coefficient of the CuO reduction reaction for the gas i (-)

k_{si} : reaction rate constant for gas i ($\text{mol}^{1-n} \text{m}^{3n-2} \text{s}^{-1}$)

C_{gi} : gas concentration for species i (mol/m^3)

n: reaction order

ko: pre-exponential factor ($\text{mol}^{1-n} \text{m}^{3n-2} \text{s}^{-1}$)

R: universal gas constant (J/mol K)

Ea: activation energy (J/mol)

r_c : radius of unreacted core or reaction front (m)

h_m : gas film mass transfer coefficient (m/s)

D_e : effective mass diffusivity (m^2/s)

D_{pore} : mass diffusivity inside mesopores (m^2/s)

D_i : mass diffusivity of species i (m^2/s)

D_{Kn} : Knudsen diffusivity (m^2/s)

d_{pore} : pore diameter (m)

M_i : molecular weight of the specie i (g/mol)

ΔH : reaction enthalpy (kJ/mol)

Acronyms

SMR: steam methane reforming

SER: sorption enhanced reforming

WGS: water gas shift

TGA: thermogravimetric analyzer

S/C: steam to carbon molar ratio

SCM: shrinking core model

CGSM: changing grain size model

Greek letters

τ_i : time required for complete conversion (s)

ρ : density of the material (kg/m^3)

ρ_b : molar density of the CuO in the particle (mol/m^3)

τ_{pore} : tortuosity of the pores (-)

ε : porosity (-)

v_i : diffusion volume for component i (m^3/mol)

REFERENCES

- [1] IEA. Technology Roadmap. Hydrogen and Fuel Cells. 2015. IEA Publications, France. Available at: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/TechnologyRoadmapHydrogenandFuelCells.pdf>
- [2] Meerman JC, Hamborg ES, van Keulen T, Ramírez A, Turkenburg WC, Faaij APC. Techno-economic assessment of CO₂ capture at steam methane reforming facilities using commercially available technology. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2012;9(Supplement C):160-71.
- [3] Romano MC, Anantharaman R, Arasto A, Ozcan DC, Ahn H, Dijkstra JW, et al. Application of Advanced Technologies for CO₂ Capture From Industrial Sources. *Energy Procedia* 2013;37(Supplement C):7176-85.
- [4] Weydahl T, Jamaluddin J, Seljeskog M, Anantharaman R. Pursuing the pre-combustion CCS route in oil refineries – The impact on fired heaters. *Applied Energy* 2013;102(Supplement C):833-9.
- [5] IPCC. Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014. Available at: <http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg3/>.
- [6] Rostrup-Nielsen JR, Rostrup-Nielsen T. Large-Scale Hydrogen Production. *CATTECH* 2002;6(4):150-9.
- [7] Abanades JC, Murillo R, Fernandez JR, Grasa G, Martínez I. New CO₂ Capture Process for Hydrogen Production Combining Ca and Cu Chemical Loops. *Environmental Science & Technology* 2010;44(17):6901-4.
- [8] Chen Z, Grace JR, Lim CJ. CO₂ Capture and Hydrogen Production in an Integrated Fluidized Bed Reformer-Regenerator System. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2011;50(8):4716-21.
- [9] Fernández JR, Abanades JC, Murillo R, Grasa G. Conceptual design of a hydrogen production process from natural gas with CO₂ capture using a Ca–Cu chemical loop. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2012;6:126-41.
- [10] Martínez I, Romano MC, Chiesa P, Grasa G, Murillo R. Hydrogen production through sorption enhanced steam reforming of natural gas: Thermodynamic plant assessment. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013;38(35):15180-99.
- [11] Weimer T, Berger R, Hawthorne C, Abanades JC. Lime enhanced gasification of solid fuels: Examination of a process for simultaneous hydrogen production and CO₂ capture. *Fuel* 2008;87(8):1678-86.
- [12] Han C, Harrison DP. Simultaneous shift reaction and carbon dioxide separation for the direct production of hydrogen. *Chemical Engineering Science* 1994;49(24, Part 2):5875-83.
- [13] Hufton JR, Mayorga S, Sircar S. Sorption-enhanced reaction process for hydrogen production. *AIChE Journal* 1999;45(2):248-56.
- [14] Yi KB, P. Harrison D. Low-Pressure Sorption-Enhanced Hydrogen Production. 2005.
- [15] Balasubramanian B, Lopez A, kaytakoğlu S, P. Harrison D. Hydrogen from methane in a single-step process. 1999.
- [16] Abanades JC, Murillo VR. Method for recovering co₂ by means of cao and the exothermic reduction of a solid 2009.
- [17] Fernandez JR, Abanades JC, Grasa G. Modeling of sorption enhanced steam methane reforming—Part II: Simulation within a novel Ca/Cu chemical loop process for hydrogen production. *Chemical Engineering Science* 2012;84:12-20.
- [18] Fernández JR, Abanades JC, Murillo R. Modeling of Cu oxidation in adiabatic fixed-bed reactor with N₂ recycling in a Ca/Cu chemical loop. *Chemical Engineering Journal* 2013;232:442-52.

- [19] Alarcón JM, Fernández JR. CaCO₃ calcination by the simultaneous reduction of CuO in a Ca/Cu chemical looping process. *Chemical Engineering Science* 2015;137:254-67.
- [20] Fernández JR, Abanades JC. Overview of the Ca–Cu looping process for hydrogen production and/or power generation. *Current Opinion in Chemical Engineering* 2017;17(Supplement C):1-8.
- [21] Alarcón JM, Fernández JR, Abanades JC. Study of a Cu–CuO chemical loop for the calcination of CaCO₃ in a fixed bed reactor. *Chemical Engineering Journal* 2017;325(Supplement C):208-20.
- [22] Martínez I, Romano MC, Fernández JR, Chiesa P, Murillo R, Abanades JC. Process design of a hydrogen production plant from natural gas with CO₂ capture based on a novel Ca/Cu chemical loop. *Applied Energy* 2014;114:192-208.
- [23] Martínez I, Murillo R, Grasa G, Fernández JR, Abanades JC. Integrated combined cycle from natural gas with CO₂ capture using a Ca–Cu chemical loop. *AIChE Journal* 2013;59(8):2780-94.
- [24] Fernández JR, Abanades JC. Optimized design and operation strategy of a CaCu chemical looping process for hydrogen production. *Chemical Engineering Science* 2017;166:144-60.
- [25] Martini M, van den Berg A, Gallucci F, van Sint Annaland M. Investigation of the process operability windows for Ca-Cu looping for hydrogen production with CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal* 2016;303(Supplement C):73-88.
- [26] Martini M, Martínez I, Romano MC, Chiesa P, Gallucci F, van Sint Annaland M. Increasing the carbon capture efficiency of the Ca/Cu looping process for power production with advanced process schemes. *Chemical Engineering Journal* 2017;328:304-19.
- [27] Adánez J, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Abad A, Palacios JM. Selection of Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion. *Energy & Fuels* 2004;18(2):371-7.
- [28] García-Lario AL, Martínez I, Murillo R, Grasa G, Fernández JR, Abanades JC. Reduction Kinetics of a High Load Cu-based Pellet Suitable for Ca/Cu Chemical Loops. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013;52(4):1481-90.
- [29] Imtiaz Q, Kierzkowska AM, Broda M, Müller CR. Synthesis of Cu-Rich, Al₂O₃-Stabilized Oxygen Carriers Using a Coprecipitation Technique: Redox and Carbon Formation Characteristics. *Environmental Science & Technology* 2012;46(6):3561-6.
- [30] Bhattacharyya R, Bhanja K, Mohan S. Mathematical analysis of reduction of copper oxide pellets by hydrogen using the shrinking core model. *Fusion Engineering and Design* 2015;100:560-4.
- [31] García-Labiano F, Adánez J, de Diego LF, Gayán P, Abad A. Effect of Pressure on the Behavior of Copper-, Iron-, and Nickel-Based Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion. *Energy & Fuels* 2006;20(1):26-33.
- [32] García-Labiano F, de Diego LF, Adánez J, Abad A, Gayán P. Reduction and Oxidation Kinetics of a Copper-Based Oxygen Carrier Prepared by Impregnation for Chemical-Looping Combustion. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2004;43(26):8168-77.
- [33] Go KS, Son SR, Kim SD. Reaction kinetics of reduction and oxidation of metal oxides for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008;33(21):5986-95.
- [34] Goldstein EA, Mitchell RE. Chemical kinetics of copper oxide reduction with carbon monoxide. *Proceedings of the Combustion Institute* 2011;33(2):2803-10.
- [35] Hamers HP, Gallucci F, Williams G, Cobden PD, van Sint Annaland M. Reactivity of Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion in Packed Bed Reactors under Pressurized Conditions. *Energy & Fuels* 2015;29(4):2656-63.
- [36] Ishida M, Wen CY. Comparison of kinetic and diffusional models for solid-gas reactions. *AIChE Journal* 1968;14(2):311-7.
- [37] Liu X, Song F, Wen Z. A novel dimensionless form of unreacted shrinking core model for solid conversion during chemical looping combustion. *Fuel* 2014;129:231-7.
- [38] Mattisson T. Materials for Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling. *ISRN Chemical Engineering* 2013;2013:19.

- [39] Maya JC, Chejne F. Modeling of Oxidation and Reduction of a Copper-Based Oxygen Carrier. *Energy & Fuels* 2014;28(8):5434-44.
- [40] Noorman S, Gallucci F, van Sint Annaland M, Kuipers JAM. A theoretical investigation of CLC in packed beds. Part 1: Particle model. *Chemical Engineering Journal* 2011;167(1):297-307.
- [41] Ortiz M, Gallucci F, Melchiori T, Spallina V, Annaland M. Kinetics of the Reactions Prevailing during Packed-Bed Chemical Looping Combustion of Syngas using Ilmenite. 2016.
- [42] Qin C, Yin J, Liu W, An H, Feng B. Behavior of CaO/CuO Based Composite in a Combined Calcium and Copper Chemical Looping Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2012;51(38):12274-81.
- [43] San Pio MA, Gallucci F, Roghair I, van Sint Annaland M. Gas-solids kinetics of CuO/Al₂O₃ as an oxygen carrier for high-pressure chemical looping processes: The influence of the total pressure. *International Journal of Hydrogen Energy* 2017;42(17):12111-21.
- [44] San Pio MA, Gallucci F, Roghair I, van Sint Annaland M. On the mechanism controlling the redox kinetics of Cu-based oxygen carriers. *Chemical Engineering Research and Design* 2017;124:193-201.
- [45] Qin C, Feng B, Yin J, Ran J, Zhang L, Manovic V. Matching of kinetics of CaCO₃ decomposition and CuO reduction with CH₄ in Ca–Cu chemical looping. *Chemical Engineering Journal* 2015;262:665-75.
- [46] Díez-Martín L, Grasa G, Murillo R, Scullard A, Williams G. Development of Suitable CuO-Based Materials Supported on Al₂O₃, MgAl₂O₄, and ZrO₂ for Ca/Cu H₂ Production Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2018.
- [47] Patterson AL. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review* 1939;56(10):978-82.
- [48] Martínez I, Grasa G, Murillo R, Arias B, Abanades J. Kinetics of Calcination of Partially Carbonated Particles in a Ca-Looping System for CO₂ Capture. 2012.
- [49] Levenspiel O. *Chemical Reactor Engineering*. Third Edition. Wiley 1998.
- [50] Moghtaderi B, Song H. Reduction Properties of Physically Mixed Metallic Oxide Oxygen Carriers in Chemical Looping Combustion. *Energy & Fuels* 2010;24(10):5359-68.
- [51] Matyka M, Koza Z. How to Calculate Tortuosity Easily? ; 2012.
- [52] Fuller EN, Schettler PD, Giddings JC. NEW METHOD FOR PREDICTION OF BINARY GAS-PHASE DIFFUSION COEFFICIENTS. *Industrial & Engineering Chemistry* 1966;58(5):18-27.
- [53] Abad Secades A, Adánez Elorza J, Diego Poza LFd, García Labiano F, Gayán Sanz P. Reduction kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-based oxygen carriers using syngas (CO + H₂) for chemical-looping combustion. 2007.
- [54] Fernández JR, Abanades JC. Optimized design and operation strategy of a Ca-Cu chemical looping process for hydrogen production. *Chem Eng Sci* 2017;166:144-60.

